АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

11
ВЫПУСК

НОЯБРЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЗНАЧЕНИЕ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

С. З. Рогинский

Изменение теплот и энергий активации хемо-рбции с заполнением. Для хемосорбции и катализа ха-терна сильная зависимость прочности связи молекул с поверхностью рдых тел и их реакционной способности от заполнения Ф. Особенно ко это выражено у металлов. Так, в частности, по прямым ным эмиссионной электронной микроскопии количества кислорода, орода и азота, по порядку величины соответствующие одноатомному ю, не снимаются с поверхности вольфрама и молибдена даже при откач-до 10^{-11} *мм* рт. ст. Для полного освобождения поверхности этих метал- от газовой пленки требуется сочетание такого ультравысокого вакуу- нагреванием выше 2000° С [1]. Для меди, никеля, кремния и германия ктронография при помощи медленных электронов (150 eV) показывает, аналогичные пленки удаляются только после испарения значительной ти твердого тела в высоком вакууме с нагревом электронной бомбар-овкой [2]. На тех же поверхностях при более высоких заполне-х наблюдается непрочная хемосорбция, снимаемая откачкой комнатной температуре. Прямые калориметрические измерения и едования адсорбционных равновесий показывают, что с ростом Ф исходит резкое падение теплот адсорбции. В частности, для H_2 на W, изменении Ф от 0 до 1, $Q_{адс}$ изменяется от 45 до 3 *ккал/моль* [3]. чительные изменения претерпевают дифференциальные теплоты адсорб- водорода на платине, никеле и железе. Еще сильнее абсолютные чения изменений с заполнением теплот хемосорбции на металлах для лорода, азота и этилена [3].

При адсорбции молекул с диссоциацией на n одинаковых частей раз-ть энергий связи с поверхностью на один атом для разных порций газа на n-й части разности наблюдаемых теплот адсорбции:

$$\Delta D_{i;j} = \frac{1}{n} \Delta Q_{адс\,i;j}. \quad (1)$$

этому равенству приведенным выше значениям $\Delta Q_{1;0}$ водорода на воль-ме соответствуют $\Delta D_{1;0} = 21$ *ккал/моль*. При адсорбции без диссоциа- разность между энергиями связи для разных порций в n раз больше авна полной разности соответствующих теплот адсорбции:

$$\Delta D_{i;j} = \Delta Q_{адс\,i;j}\,. \quad (1a)$$

экспериментальным данным последнего времени хемосорбция без социации встречается в катализе по меньшей мере столь же часто N_2), как хемосорбция с диссоциацией. Значительное снижение теплот орбции при увеличении Ф наблюдается и на твердых полупроводниках.

Для твердых тел различных электронных типов строения наблюда-ь систематическое увеличение энергии активации хемосорбционного цесса $E_{адс}$ с заполнением. Например для хемосорбции H_2 на

ZnO/Cr_2O_3; молярные E изменяются с заполнением от 1 до 34 *ккал* [4 для CO на ZnO/Cr_2O_3 даже от 5 до 85 *ккал* [5]. По нашим данным [на сахарном активном угле с добавкой поташа при $\Phi \approx 10^{-4}$ E $= 4{,}0$ *ккал/моль* и 9,0 при $\Phi \approx 0{,}07$. Диапазон E несомненно расш рился бы значительно при расширении диапазона Ф до десятков пр центов. Для водорода на активном угле, по Бареру и Райдил E при заполнениях от 0,005 до 0,15 изменяется от 8 30 *ккал/моль* [7]. E сильно растет с Ф также для H_2 на графите и а мазе. Сходные наблюдения имеются для адсорбции на многих металл ческих и окисных (а также на сульфидных) катализаторах. Паден $Q_{адс}$ и рост $E_{адс}$ с заполнением можно рассматривать как два проявл ния одной общей закономерности адсорбции, характеризующей свя изменений внутренней энергии $\Delta U_{адс}$ или соответственно энтальп $\Delta H_{адс}$ с заполнением. С ростом Ф $\Delta U_{адс}$ (или соответственно $\Delta H_{адс}$) ув личиваются.

Для обычной завершенной адсорбции ΔU и ΔH отрицательны и то же время

$$Q_v = -\Delta U_{адс}$$

и

$$Q_p = -\Delta H_{адс}$$

положительны. Поэтому увеличение ΔU и ΔH проявляется в уменьш нии абсолютного значения теплоты адсорбции — $\Delta Q_{адс}$. Энергия акти ции хемосорбции при $p = \mathrm{const}$ эквивалентна $\Delta H_{адс}$ в виде л бильного эндотермического переходного комплекса, т. е. представля тепловой эффект адсорбции в виде переходного комплекса, взятый с о ратным знаком. Поэтому ΔU и ΔH положительны и их рост с рост Ф сводится к увеличению числовой величины. В то же время $E_v = \Delta U_а$ а $E_p = \Delta H_{адс}$ и поэтому энергия активации растет с заполнением.

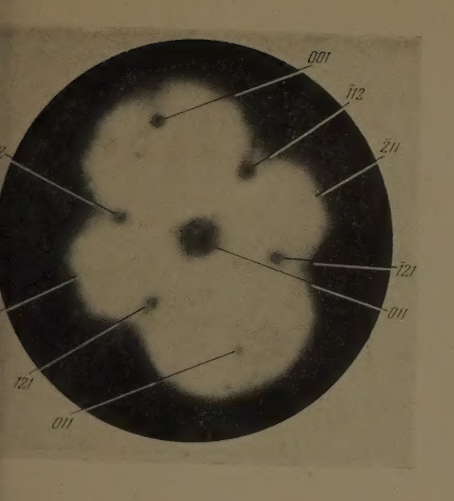
При наличии на поверхности нескольких адсорбирующихся вещес ΔU и ΔH адсорбции каждого из них зависят не только от своего но и от всех других Φ_i

$$\Delta U_1 = f_1(\Phi_1; \Phi_2 \ldots); \qquad \Delta U_2 = f_2(\Phi_1; \Phi_2 \ldots) \text{ и т. д.}$$

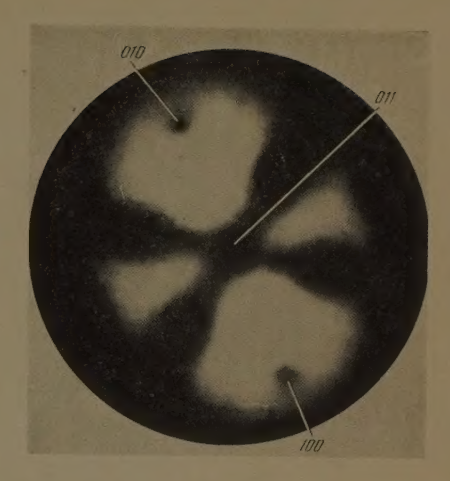
В этом случае симбатность изменения ΔU (и ΔH), приводящая к па нию $Q_{адс}$ и росту $E_{адс}$, по всем Φ_i не обязательна.

В общем случае возможны различные расположения молекул со тива на поверхности, например несколько кинетических расположени соответствующих различным условиям образования адсорбционной плен или одно кинетическое и одно статическое, соответствующее термоди мически наиболее выгодному расположению. Тогда как $Q_{адс}$, так и E при данном суммарном $\Sigma\Phi_i$ и частных Φ_i зависят от топографии сорбции.

В общем случае не безразлично будут ли молекулы распределят по поверхности кучно, концентрируясь по ее определенным структурн элементам, беспорядочно или упорядоченно, повторяя в известной м правильное расположение атомов на поверхности кристаллической шетки адсорбента. Прямые данные о расположении адсорбирован молекул, полученные эмиссионно-микроскопически для однокристал ческих металлических острий, показывают неравномерность адсорбц Молекулы преимущественно закрепляются по зонам, соответствую определенным элементам симметрии кристалла (см. рис. 1, *а*, *б*, *в*) В отдельных случаях удается наблюдать несколько различных рас делений одной и той же порции сорбтива и даже самый процесс перестр ки адсорбционного слоя [9]. Для твердых тел других электронных ти вероятна сходная картина. Об этом говорят, в частности, радиографи ские данные.



а



б



в

ис. 1. Вид в электронном проекторе: *а* — чистой поверхности монокристаллического стрия W с указанием индексов граней, дающих основные пятна; *б* — то же острие темными перекрещивающимися полосами, возникшими по местам адсорбции O_2, ызывающей повышение работы выхода; *в* — вид того же острия с частично науглероженной поверхностью.

ЗАВИСИМОСТЬ E КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОТ Φ_i

При хемосорбционном механизме гетерогенного катализа указанные енения Q и $E_{адс}$ должны неизбежно приводить к зависимости огии активации каталитического процесса от заполнения. В тех слух когда скорость реакции определяется скоростью адсорбции или рбции одного из компонентов, это очевидно, причем $E_{кат}$ должно ги с заполнением. Можно показать, что изменения $Q_{адс}$ и $E_{кат}$ жны иметь место и в других случаях, в частности для реакций, тролируемых каким-нибудь переходом в адсорбционном слое, или для ических реакций газовой молекулы с адсорбированной. В рамках гмюр-швабовской кинетики каталитических процессов для E наблюмого ($E_{адс}$) это вытекает из известных уравнений, выражающих зависимость наблюдаемых энергий активации каталитических процессов от стинных (E_r), включая в качестве слагаемых в алгебраическую сум теплоты адсорбции исходных веществ, продуктов реакции и обра э действующих ядов. При этом $E_{кат}$ в противоположность $E_{адс}$ может расти, так и уменьшаться с ростом заполнения, и рост Ф исходных еств и продуктов реакции должен оказывать на $E_{кат}$ противополож действие. Тот же результат в общем виде, и притом прямо для E_r, но получить из статистической теории скоростей гетерогенных реак. Действительно, образование переходного комплекса на любой из ста процесса законно рассматривать как адсорбцию соответствующего е сложного лабильного образования. При такой трактовке естественно дать и роста $E_{кат}$ под влиянием увеличения Ф одних веществ и пая $E_{кат}$ при увеличении Ф других веществ. Прямые измерения зависти энергий активации каталитических реакций от заполненности рхности и от химического состава адсорбционной пленки возможны ко для отдельных простейших кинетических типов процессов, в ности для процессов, проводимых в адсорбционном слое. В обыч условиях бывает трудно исключить ошибки в определении E_r, поющиеся от наложения макроскопических факторов и от усреднения ений $E_{диффер}$ при реакциях в потоке. Недавно Андруссов продемонровал это на примере синтеза аммиака [10] и окисления сернистого . Поэтому надежный экспериментальный материал по зависимости гии каталитических реакций от заполнения невелик. Он показывает, истинные энергии активации каталитических процессов действино сильно зависят от суммарного заполнения $\Sigma\Phi_i$ и от Φ_i отдель реагирующих веществ. В частности, имеется достаточно данных по енению $E_{кат}$ под влиянием необратимого отравления (при Φ_3 яда, зависящем от температуры)

$$E_{кат} = E(\Phi_1;\ \ \Phi_2;\ \ \Phi_3). \tag{4}$$

Изменения $E_{кат}$ с изменением заполненности остава двумерной адсорбционной фазы, представляют ведущий фактор каталитической кинеки на активных поверхностях. По-видимому, так же для E и Q адсорбции, изменения $E_{кат}$ могут достигать десятков *ккал/моль*. температурах 0, 300 и 600° С изменение E в выражении константы ости $k = k_\infty \exp(-E/RT)$ на 10 *ккал* при постоянном k_∞ уменьшает ение k соответственно в 10^8; 10^4 и $6 \cdot 10^2$ раз. Эффект может ослабляться атным ростом k_∞, но в этом случае появляется весь комплекс явй, объединяемых понятием модифицирования второго рода, в том е резкие изменения селективности процессов. Отправляясь от енения $E_{кат}$ с заполнением при неизменности k_∞ в 40-х годах ось разработать теорию скоростей каталитических процессов прано передающую основные особенности кинетики каталитических

процессов, включая дробные степени по концентрациям, нелэнгмю-ское отравление катализаторов, кинетику адсорбции и десорбции активных поверхностях [11].

На этой основе, с учетом сопряженности изменений k и E и влия размещения сорбтива, можно построить обобщенную теорию, объясн щую ряд других явлений катализа. Справедливость отправных пре сылок этой теории для широкого круга катализаторов и процессо вызывает сомнений. Значительно хуже обстоит дело с представлени о происхождении и природе явлений, лежащих в основе изменяем Q и E.

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ E И Q С ЗАПОЛНЕНИЕМ И ПУТИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для объяснения изменяемости E и Q с заполнением предлага множество частных гипотез, которые можно свести к двум группам потезы первой группы приписывают основную роль в изменениях E

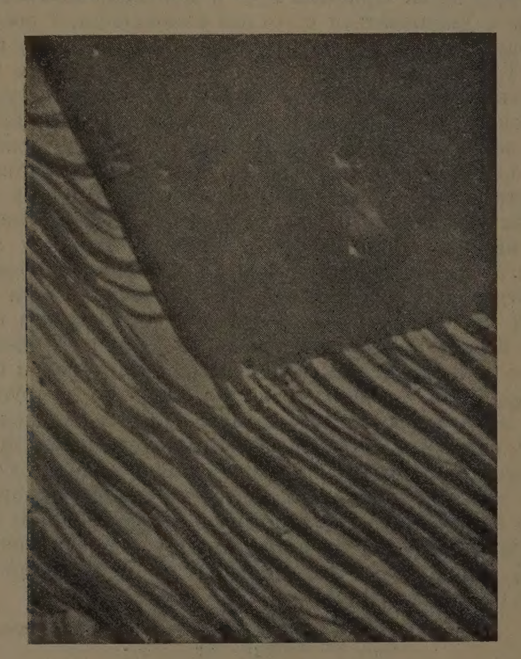


Рис. 2. Зональная неоднородность — межкристаллитная граница, выявленная на электронномикроскопической реплике в результате каталитической коррозии [8]

присущей поверхности твердого тела до адсорбции и катализа «био фической» неоднородности по энергетическим характеристикам соо ствующих поверхностных процессов. В гипотезах второй группы пов ность считается однородной или ее биографическая неоднородность н щественной. Основная роль в изменении E и Q приписывается ослабле адсорбционных связей молекул с поверхностью и их деформации влиянием взаимодействия адсорбированных молекул. В простейшем чае для объяснения наблюдаемых явлений требуется отталкивание, жающее Q и повышающее E. В более сложных случаях приходится пускать отталкивание между одними адсорбированными частицам

тяжение между другими. Для правильного понимания механизма лиза схематические понятия неоднородности и отталкивания требуют ьнейшей дифференциации. Так, целесообразно различать макроскоэскую неоднородность, связанную с различной доступностью зон поности для массового и теплового обмена, от микроскопической неоднојости.

В свою очередь, и каждое из этих понятий объединяет ряд форм, сутвенно отличающихся по своим свойствам. Так, микроскопическая неэродность может быть фазовой и определяется наличием в катализа: кристалликов и зерен разных фаз и границ раздела между ними. яду с таким микрогетерогенным типом неоднородности, особенно

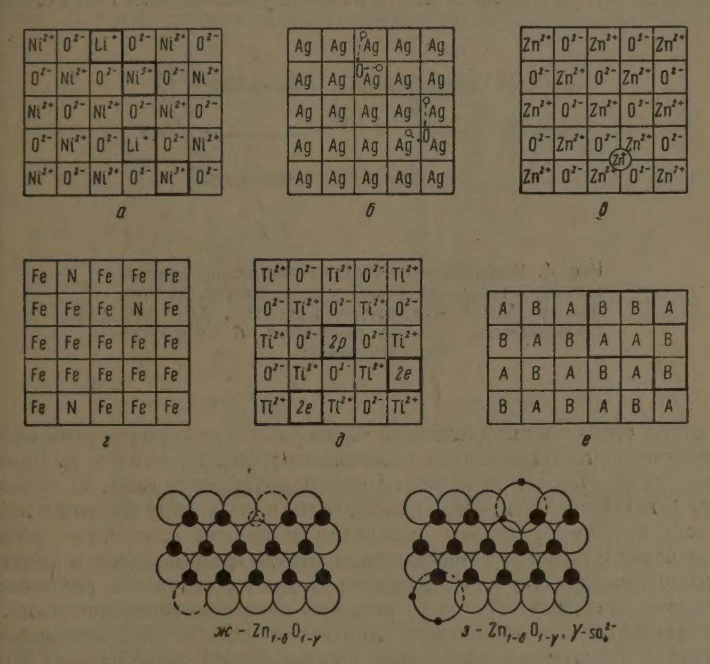


Рис. 3. Различные типы химической неоднородности решетки: *а* — Li_2O в NiO; *б* — O_2 в Ag; *в* — избыточный Zn в ZnO; *г* — нитридный азот в железе; *д* — пробелы в решетке TiO; *е* — неоднородность, вызванная нарушением правильного чередования в решетке AB; *ж* — решетка нестехиометрической ZnO: черный кружок — Zn^{2+}; белый — O^{2-}; штрихами показаны пробелы; *з* — она же после захвата SO_4^{2-} (кружок с точками на окружности)

ичным для смешанных и нанесенных контактов, существует много кротомогенных типов, при которых весь катализатор составляет одну рдую фазу. В пределах этой единственной фазы различия в свойствах ут иметь зональный характер, захватывая атомы, составляющие опреенные части структуры поверхности, или не иметь такого характера. ичным примером зональности являются различия в свойствах кристалческих граней разных индексов, выходящих на поверхность поликриллических агрегатов (рис. 2) [12], или различия в свойствах атомов, одящихся в середине граней и атомов, расположенных вблизи ребер на межкристаллитных границах. В свою очередь, неоднородность, имеющая зонального характера, может быть связана с внедрением месей посторонних атомов в решетку, например с появлением в узлах

ионной решетки чужих ионов той же или иной валентности, с мести нарушениями стехиометрии, с нарушениями порядка в строении ре ки, с местом адсорбции на отдельных участках чужих ионов и (рис. 3).

Не имея возможности перечислить основные известные в насто время типы неоднородных структур, подчеркнем малую правдоподобн единого механизма влияния этих структур на величины E и k_∞ для катализаторов и всех каталитических процессов. В частности, можно дать разных механизмов и различной роли структур различного типа процессов разных классов и групп, например для процессов окислит но-восстановительного или электронного класса и кислотно-основных цессов в химическом катализе или катализе в узком смысле этого слова

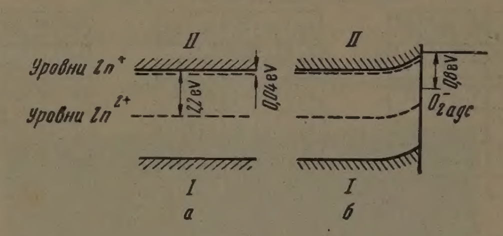


Рис. 4. Видоизмененная схема изменения системы электронных уровней ZnO у поверхности, по Моррисону [15]: *I* — валентная зона O^{2-}, *II* — зона проводимости, *а* — без адсорбции, *б* — с адсорбцией кислорода

Естественно ожидать определенной специфики в механизме этих эффе у катализаторов полупроводников, металлов и изоляторов и т. д. Вероя не менее разнообразны механизмы взаимодействия в слое. В одних чаях могут преобладать прямые кулоновские силы между ионами и пост ными или индуцированными диполями; в других случаях — косве действие через влияние на равновесные концентрации дырок и электр у полупроводников или через влияние на протолитические равновеси поверхности катализаторов для реакций кислотно-основного типа. окислительно-восстановительных процессов своеобразное взаимоде возникает в результате изменения расположения электронных уро приповерхностного слоя в духе теории Шоттки и его учеников (ри Квантово-механический анализ вопроса показывает возможность по ния в результате таких взаимодействий индуцированной неоднород и т. д. [14]. Теория этих эффектов пока имеет качественный харак отличается схематичностью. Прямых экспериментальных данных по роде и величине взаимодействия для конкретных систем очень мало этому, как и для неоднородности, потребуется не малое время для вы из множества обсуждаемых возможностей наиболее важных и устан ния места отдельных механизмов этого типа в катализе. Не дожи решения этой важной, но трудной задачи, желательно иметь возможе без выяснения глубокого механизма, отличать на опыте эффекты, вы ные неоднородностью, от эффектов, вызванных отталкиванием, и дальше чисто качественного обнаружения каждого из них. Ввиду шого сходства внешних проявлений неоднородности и отталкивания тализе и адсорбции, задача эта нелегка. Для ее решения необходим явить характерные различия процессов при отталкивании и неодн ности, ускользающие от обычных кинетических и адсорбционных ме исследования, и найти приемы, позволяющие обнаружить эти разл и на их основе получить количественную картину явления.

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ И ОТТАЛКИВАНИЕМ

Разберем сущность различий между адсорбцией в двух предельных чаях: 1) широко неоднородной поверхности без взаимодействия и взаимодействия на полностью однородной поверхности. Результаты, ученные для этих предельных случаев, могут послужить основой для бора более трудного и общего случая наложения эффектов обоих юв, т. е. взаимодействия в слое на неоднородной поверхности. На ргетической диаграмме $\Delta H(R)$ (рис. 5) номерами схематически отмеа последовательность заполнения поверхности сорбтивом в порядке модинамической (левая сторона) и кинетической выгодности (правая рона). В представленном идеализированном предельном случае энер-

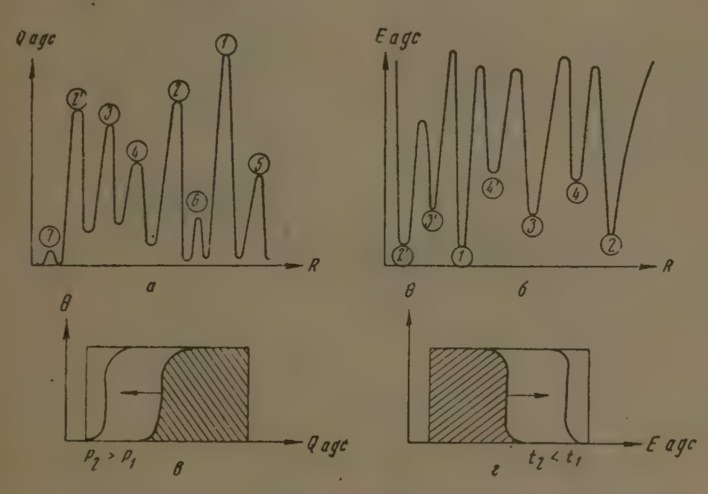


Рис. 5. Потенциальная и статистическая схемы неоднородности поверхности по ΔH адсорбции: *а* — чередование зон с разными $Q_{адс}$ при перемещении по поверхности вдоль вектора R (R — расстояние); *б* — то же для $E_{адс}$; *в* — изменение удельного равновесного заполнения участков по $Q_{адс}$ на статистическом графике с изменением нормального давления сорбтива; *г* — то же для кинетического удельного заполнения по $E_{адс}$ с изменением времени

гический рельеф поверхности вовсе не изменяется с заполнением, но оисходит последовательное заполнение потенциальных ям адсорбции, чиная с самых больших (по Q) на левом графике и с кинетически самых ступных, с минимальными E на правом графике. Молекулы перенумеваны в порядке заполнения поверхности при росте p в левой части афика и при росте t в его правой части. Внизу показана та же последовательность адсорбции на статистических графиках $\theta(Q)$ и $\theta(E)$ (θ — сльное заполнение участков с данным значением Q или E). В рассматриемом случае различные молекулы сорбтива, одновременно адсорбироиные на поверхности, находятся в различных энергетических условиях. ичем в отсутствие побочных процессов перераспределения молекулы, сорбированные в составе разных порций, занимают участки с разными E. этому для них можно ожидать различной легкости десорбции, различй реакционной способности, а также различий в физических свойствах. и тождестве молекул, адсорбирующихся при разных p (или при разных t), нозначно доказать такое различие в состоянии и поведении молекул

разных порций невозможно. Эта возможность появляется при прим
нении меченых молекул.

На рис. 6 сходные графики построены для идеального случая отта
кивания на однородной поверхности, приводящего к падению Q и росту
При этом принято идеально-равномерное расположение молекул сор
тива на поверхности, которое может быть строгим только при определе
ных дискретных значениях Ф из-за периодичности изменения Q и E
кристаллических поверхностях.

Трем кривым графика *б* (рис. 6) соответствуют три размещения мол
кул сорбтива на поверхности, изображенные на рис. 7. На 7, *а* поверхнос

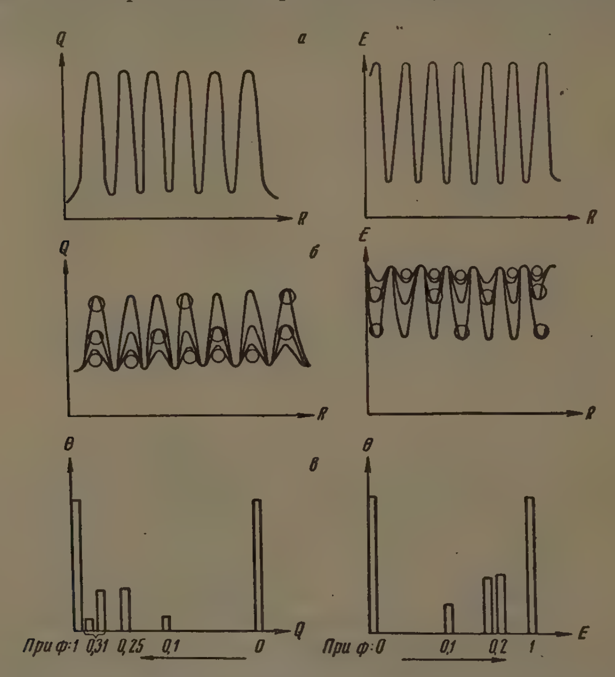


Рис. 6. Изменение потенциального рельефа по $Q_{адс}$ и $E_{адс}$ при заполнении однородной поверхности: *а* — исходный энергетический рельеф поверхности по вектору R (R — расстояние); *б* — изменение этого рельефа при последовательном заполнении адсорбированными молекулами, изображенными кружками; *в* — статистическое распределение по $Q_{адс}$ и $E_{адс}$ при разных заполнениях

свободна от сорбтива, 7, *б* и 7, *в* соответствуют заполнениям в 0,11 и 0,2
при которых все адсорбированные молекулы находятся в идентичных
ложениях (различных для *а* и *б*). На рис. 7, *г* представлено одно из мно
численных заполнений, при которых на поверхности из-за несовпаден
периодичности в адсорбционном слое с периодичностью плоской сет
появляются два или несколько неидентичных положений, отмечен
разной штриховкой. В разбираемом случае *г* их два и они соответству
общему заполнению 0,3125. В противоположность рис. 5 на рис. 6 и
не указаны номера адсорбированных молекул. Это не имеет смыс
так как при размещениях молекул сорбтива, приводящих к равноп
ности энергетических состояний всех адсорбированных молекул, пос
довательность сорбции и биография отдельных молекул не могут ни

ываться на состоянии и поведении молекул и они делаются неотличи- и. Можно себе представить условия, при которых на однородной по- хности молекулы различных порций первоначально окажутся в неиден- ном положении. Так,например, при переходе от строения поверхностно- слоя рис. 7, *в* к строению рис. 7, *г* можно допустить первоначальное обладание в положении *1* (черные кружки) молекул первой (пер-) порций и в положении *2* (бе- кружки) молекул последних ций. Однако при адсорбции с от- киванием такое сохранение био- фических различий не может ь устойчивым и прочным, так по мере изменения заполнения адсорбции и десорбции поверх- тная пленка в целом и отдель- ее микроскопические части не- ежно должны проходить через тояния высокой симметрии, при орых молекулы, адсорбировав- еся в разное время, оказываются еразличимых состояниях, а само- оизвольное возрождение биогра- ических различий после их ут- ы у идеальных изотопных мо- кул термодинамически невозмож- . Условия для сохранения био- афических различий были бы лее благоприятны при взаимном итяжении адсорбирующихся мо- кул, которое, вообще говоря, возможно особенно в условиях, благопри- ных для перехода к плоской или объемной конденсации. Однако этот п взаимодействия, по-видимому, не может приводить к обычно наблю- емому на опыте характеру изменения Q и E с заполнением.

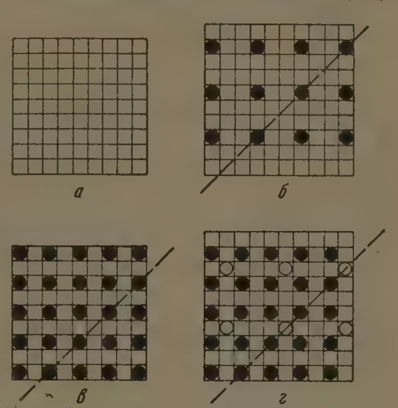


Рис. 7. Размещения молекул со строгой периодичностью и с ее нарушениями при разных заполнениях (Ф) *а* — Ф = 0; *б* — Ф = 0,1; *в* — Ф = 0,25; *г* — Ф = 0,31. Черные и светлые кружки обозначают адсорбированные молекулы

ВЫВОДЫ

1. Тепловые эффекты $Q_{адс}$ и энергии активации $E_{адс}$ хемосорбционных оцессов и энергии активации каталитических реакций $E_{кат}$ изменяются заполнением поверхности своими и чужими молекулами. При заданном полнении Ф $Q_{адс}$, $E_{адс}$ и $E_{кат}$ зависят от расположения адсорбиро- нных молекул.

2. Изменяющимся $Q_{адс}$ с заполнением для хемосорбции соответствуют меняющиеся энергии поверхностных химических связей между твер- ым телом и сорбтивом. Это обстоятельство необходимо учитывать при пытках расчета энергий активаций каталитического процесса по энер- иям отдельных химических связей.

3. Изменение $E_{кат}$ с заполнением и составом двумерной адсорбци- нной фазы представляет ведущий фактор каталитической кинетики на ктивных поверхностях.

4. Изменения E и Q с заполнением могут задаваться биографической еоднородностью, прямым взаимодействием адсорбированных молекул и х взаимодействием через решетку. В общем случае действие разных акторов на E и Q налагается.

5. При адсорбции на идеально-однородной поверхности в силу конеч- ой протяженности активных участков и периодичности решетки при пределенных значениях заполнения неизбежно возникает неравноцен- ость положений адсорбированных атомов и обусловленная этим неодно- одность.

6. Для развития теории катализа необходимы методы однозначн разграничения эффектов, вызываемых биографической неоднородност и взаимодействием, дифференциации эффектов, вызываемых каждым этих факторов, и установления вида функций, характеризующих неод родность и отталкивание при их раздельном и одновременном действии

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
25. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский и И. И. Третьяков, ДАН, 105, 112, 1955.
2. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, Journ. Appl. Phys., 25, 1333, 1
26, 252, 1955.
3. B. M. W. Trapnell, Chemisorption L., 1955.
4. H. S. Taylor, C. O. Strother, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 586, 1
5. V. C. Ghost, M. V. C. Sasti, S. Vendaraman, Current Sci. (India)
342, 1950.
6. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Acta physic. URSS, 32, 61, 1947.
7. R. Barrer, E. Rideal, Proc. Roy Soc., A149, 231, 1935.
8. И. И. Третьяков и С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, 30, 2
1956.
9. R. Klein, Journ. Chem. Phys., 22, 1406, 1954.
10. L. Andrussow, Zs. Electrochem., 61, 384, 1957.
11. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхнос
Изд-во АН СССР, М., 1948.
12. С. З. Рогинский, И. И. Третьякови А. Б. Щехтер, ДАН, 91,
1353, 1953; Журн. физ. химии, 29, 1921, 1955.
13. С. З. Рогинский, Сборник, Проблемы кинетики и катализа, 6, 9, 1949
14. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, Сборник, Пробл
кинетики и катализа, 8, 189, 1955.
15. Morrison, Сборник, Advances in Catalysis, 7, 259, N. Y., 1955.

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА

II. О СМЕШАННОМ ГЕТЕРОГЕННО-ЦЕПНОМ МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА

Н. И. Кобозев

В первой части настоящей работы был рассмотрен адсорбционно-энергетический анизм гетерогенного катализа, причем за основной параметр была взята величина ргии связи — химической связи атомов в превращающейся молекуле и адсорбцион- і связи этих атомов с активным центром катализатора.

В результате проведенного анализа была установлена двухстадийность каталити- ких процессов (адсорбционная и реакционная стадия); показано существование опти- ьной для каждого вида катализа энергии адсорбционной связи и произведен ее теорети- кий расчет; вычислена истинная энергия активации гидрогенизационного катализа, как нкция энергии связи Ф — Н (где Ф — активный центр); проанализировано значение тропийного фактора в катализе и показана положительная роль падения энтропии омежуточного продукта (т. е. его упорядоченности) для катализа; установ- ю, что, вследствие двухстадийности катализа и существования отсюда двух ергетических горбов, энергия связи реагирующих атомов с катализатором не опре- яет вполне однозначно высоту энергетического барьера при катализе (если только не минимален), а следовательно, и активность катализатора: данной энергии акти- ции всегда отвечают два значения энергии связи, могущие сильно отличаться друг друга (на 20—30 *ккал* (см. [1] и рис. 1). Это заставляет считаться с тем, что в круг тализаторов примерно с одинаковой активностью могут попадать вещества, сильно личающиеся по своему энергетическому отношению к субстрату.

На основе изложенного [1] анализа каталитических процессов, проведен- ого на реальных молекулах с количественным расчетом промежуточных адий, можно теперь подойти к исследованию возможной роли цеп- ых процессов в гетерогенном катализе.

В качестве главного принципа цепной активации Н. Н. Семеновым [2] идвигается принцип образования и с о х р а н е н и я с в о б о д н о й в а- е н т н о с т и.

Но всякая свободная валентность требует большой затраты энергии ля своего образования. Поэтому энергия активации, т. е. высший энер- тический барьер в последовательной цепи элементарных процессов, при епной реакции термического характера (без инициаторов) обычно оказы- ается высокой.

В разобранном случае гидрогенизации двойной связи, он составляет ~ 54 *ккал*. Это — энергетическая цена свободной валентности этильного ра- икала, за счет которой, в результате цепеобразования, можно получить начительное увеличение предэкспоненциального множителя — в сот- и, а иногда в тысячи раз. Однако ясно, что при большой энергии актива- ии никакой цепной характер процесса не может компенсировать тормозя- щего влияния столь высокого энергетического барьера, снижающего корость реакции в 10^{20}—10^{30} раз. Итак, главными этапами активации ри цепном процессе является: а) затрата энергии на образование сво- одной валентности и б) максимальное использование этой валентности ри дальнейшем цепеобразовании.

Принцип каталитической активации основан на противоположном еханизме.

Катализ — это способ проведения элементарных актов без образования вободных валентностей, которые тут же, при разрыве связей, замыкают- я на активном центре, образуя новые адсорбционные связи; это принцип кономии свободных валентностей. Выключение из элементарных актов бразования свободной валентности резко понижает эндотермичность по- обных процессов и этим снижает энергию активации.

Как видно, принципы цепной и каталитической активации являютс не только не совпадающими, но даже противоположными по своему ха рактеру, причем механизм каталитической активации энергетически боле выгоден, чем осуществляющийся через свободные валентности. Поэтому то катализ и нашел такое огромное и плодотворное применение в промыш ленности. Это заставляет усомниться в том, что цепной процесс, идущи с сохранением свободной валентности, может заметно увеличить эффек тивность каталитической активации с образованием замкнутых связей * В этом легко убедиться, если в изложенных схемах гетерогенного катализ оставить в одном из звеньев незамкнутой какую-либо связь, или оторват какой-либо радикал или атом от поверхности катализатора в объем. Эт сразу резко сдвигает энергию данного звена в эндотермическую област и воздвигает высокой энергетический порог перед всей реакцией.

ЭНЕРГЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

Чтобы не оставить здесь никаких сомнений, рассмотрим энергетику гетерогенно цепного процесса с частичным переходом реакции в газовую фазу.

Одним из возможных процессов передачи цепи с поверхности в объем при гидрогениза ционных и восстановительных путях распространения является адсорбция молекулы во дорода с выбросом одного из атомов в пространство:

$$[\Phi] + H_2 \rightarrow [\Phi] \text{---} H + \overset{|}{H} - (D_{H_2} - \varphi_{\Phi-H})$$

Этот процесс не только возможен, но, по-видимому, действительно реализуетс в ряде случаев, как, например, в опытах Полякова [3] по свечению водорода при ег адсорбции палладием, а также в наших опытах по образованию атомарного водород при катализе гремучего газа в присутствии платины, насыщенной кислородом [4 Однако подобная реакция не может играть существенной роли в катализе, так как, дл того чтобы она протекала с заметной скоростью, необходима слишком большая энерги связи водородного атома с активным центром, порядка 80—90 *ккал*. Если же атом водо рода будет закреплен столь прочно на активном центре, то его дальнейшее превращени практически исключается (см. выше). Поэтому подобная реакция будет не каталитич ской, а индуктивно-цепной, где твердая поверхность играет роль индуктора или иниц атора.

Бóльшие возможности для катализа дает активация не водородной, а этиленово связи с образованием адсорбированного радикала $\dot{C}_2H_4$ с одной свободной валентн стью. Этот процесс изобразится следующей схемой:

Гетерогенно-цепной процесс активирования двойной связи

I. *Адсорбционная стадия* — образование адсорбированного радикала:

$$[\Phi]\bullet + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow [\Phi]\bullet\text{--}\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} - (\varphi_{\underset{|\ \ |}{C-C}} - \varphi_{\Phi-C})$$

II. а) *Реакционная стадия* — присоединение одного H-атома к радикалу и выбро другого в объем:

$$[\Phi]\bullet\text{--}\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} + H_2 \rightarrow [\Phi]\bullet\text{--}\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \overset{|}{H} - \left(D_{H_2} - \varphi_{C-H}\right) = -17 \textit{ ккал}$$

б). Присоединение второго H-атома:

$$[\Phi]\bullet\text{--}\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2 \rightarrow [\Phi]\bullet + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \overset{|}{H} - (D_{H_2} + \varphi_{\Phi-C} - \varphi_{C-H})$$

Изображенный тип адсорбции возможен только в том случае, если активный цент [Ф] является, используя химическую терминологию, «одновалентным» (одна черна точка), т. е. если вторая свободная углеродная связь не имеет возможности насытитьс за счет своей купуляции с поверхностью. Подобная одновалентность центра на язы термодинамики означает практически полное насыщение адсорбционного потенциа

* Подобную помощь катализу могла бы оказать только энергетическая цеп примеры которой пока еще не найдены. (К этому вопросу мы вернемся в следующе работе.)

счет одной С-связи и превращение всего участка поверхности в неактивную, в адсорбционном смысле, область *.

Вслед за адсорбционной стадией следует реакционная стадия II а), заключающаяся в реакции адсорбированного радикала $\dot{C}_2H_4$ с нападающей на нее молекулой водорода. Эта реакция изображена на приведенной выше схеме. Она обладает отрицательным тепловым эффектом 17 *ккал* и, следовательно, ее энергия активации должна быть не меньше этой величины. При этом процессе присоединяется только один атом водорода, другой же остается в газовой фазе. Далее в стадии II.б) следует аналогичное присоединение второго Н-атома по написанному уравнению, для которого, однако, возникает дополнительная энергетическая трудность в виде разрыва связи Ф...С (первый атом водорода присоединялся к свободной С-связи), и возникновение отсюда большого отрицательного теплового эффекта и большой энергии активации. Таким образом, при этих процессах возникает два значительных энергетических барьера, сосредоточенных на первой и второй «б» стадиях. Высота этих барьеров зависит от величины «$\varphi_{Ф-С}$», т. е. от энергии связи углерода с активным центром, и меняется антибатно для первой и второй стадии.

Минимальная высота этих барьеров, как и раньше, будет отвечать условию $E_a = E_r$, откуда получается, что «$\varphi_{Ф-С(опт)}$», отвечающая минимуму энергии активации, равняется 11 *ккал*, а минимальная энергия активации составляет: $E_k = E_a = E_r = $ — 28 *ккал*.

Как видно, даже минимальный энергетический барьер гетерогенного процесса с образованием свободной валентности столь высок, что делает возможным заметное превращение лишь при температурах порядка 400—500° С, в то время как каталитическое гидрирование этиленовой связи идет ниже — 25° С. Сюда еще присоединяется большое энтропийное торможение такого катализа из-за высокой энтропии радикала, привязанного к центру только одной связью (свободное вращение). Практически такой процесс идти не в состоянии еще и потому, что при температуре 500—600° С нельзя удержать на поверхности радикал $\dot{C}_2H_4$, привязанный к ней с энергией всего лишь 11 *ккал*.

Можно написать еще несколько схем гомогенно-гетерогенного процесса, в частности с участием «двухвалентного» центра (см. ниже), причем один Н-атом нападающей молекулы H_2 присоединяется к свободной С-связи, а другой остается адсорбированным на второй валентности активного центра (две точки на нашем рисунке). Дальше следует присоединение второго адсорбированного Н-атома и получается молекула этана и свободный активный центр.

Центр с двумя «валентностями»

I адсорбционная стадия

$$[Ф]\colon + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow [Ф]\colon \begin{matrix} \cdots CH_2 \\ | \\ -CH_2 \end{matrix}$$

II реакционная стадия:

$$[Ф]\colon \begin{matrix} -CH_2 \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} + H_2 \rightarrow [Ф]\colon \begin{matrix} \cdots \dot{C}H_2 \\ | \\ H \;\; CH_3 \end{matrix} \rightarrow [Ф]\colon + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Подобный процесс, действительно, может идти с малой энергией активации, но не имеет цепного характера. Однако по существу эта схема физически неосуществима. Это видно из того, что она требует длительного сосуществования двух, рядом распо-

---

* Изображенный процесс соответствует схеме Семенова и Воеводского, которую они предлагают для гидрогенизационного катализа. Однако дальнейшие представления этих авторов дают повод к разным толкованиям, так как их утверждение, что: «радикал V — CH_2 — $\dot{C}H_2$, реагируя с физически адсорбированной молекулой H_2, дает V—CH_2—CH_3 + H с образованием полусорбированного [$\dot{H}$], т. е. со свободной валентностью, который может практически в один акт атаковать связь С—V (по нашему [Ф] — С) и дать C_2H_6..» — оставляет неясным — происходит ли присоединение двух атомов водорода к адсорбированному радикалу по очереди, т. е. с достаточным временным интервалом, или же сразу, что крайне невероятно из-за одновременной перестройки четырех связей. Если же это присоединение происходит не сразу, то неясно, адсорбируется ли другой Н-атом при этом процессе или остается свободным. Считать, что он может находиться на поверхности катализатора и в то же время сохранять свободную валентность, представляется мало правдоподобным.

ложенных, свободных валентностей, что физически невозможно. Очевидно долж произойти замыкание второй С-связи на свободную валентность, или на остат адсорбционного потенциала активного центра,— это уже вопрос терминологии, — образованием структуры, нормальной для гидрогенизационного катализа:

$$[\Phi]\colon\begin{matrix}\cdots\cdots CH_2\\ |\\ \cdots\cdots CH_2\end{matrix}$$

Но тогда адсорбированный этилен не сможет реагировать с молекулой водорода, для к торой уже не остается места, т. е. валентности или адсорбционного потенциала. Если ж допустить, что молекула водорода атакует, адсорбированную двумя связями, молекул этилена с образованием радикала C_2H_5, адсорбированного на поверхности, и Н-атом в объеме

$$[\Phi]\colon\begin{matrix}\cdots CH_2\\ |\\ \cdots CH_2\end{matrix} + H_2 \to [\Phi]\colon\begin{matrix}\cdots CH_2\\ |\\ CH_3\end{matrix} + \overset{|}{H} - (\varphi_{\Phi-C} + D_{H_2} - \varphi_{C-H}),$$

то на это требуется слишком большая энергия активации, минимально равная 28 *кка* (т. е. совпадающая с ранее найденной).

Таким образом, этот процесс не имеет никаких преимуществ перед ранее раз бранным.

Для того, чтобы осуществить гидрирование, придется присоединить к атому Ф адсорбировавшему этилен, второй атом катализатора (допустим, платины) для адсорб ции молекулы водорода. Таким образом, волей-неволей, мы придем к схеме гидрогени зационного катализа на двухатомных центрах (мультиплетах, ансамблях), которая был разобрана выше [1] и действительно позволяет разбить процесс гидрирования на элемен тарные экзотермические стадии с малой энергией активации. Однако такой процесс н удовлетворяет цепной схеме, так как он связан с замыканием всех свободных связе и с отсутствием каких-либо радикалов в объеме.

Из сказанного следует, что радикально-цепной механизм гетерогенног катализа, т. е. сосуществование адсорбционного и гомогенного механизмов не способен облегчить каталитический процесс. Наоборот, все энерге тические барьеры при таком полугетерогенном катализе оказываютс значительно повышенными, а следовательно, скорость реакции значительн пониженной по сравнению с чисто гетерогенным процессом. Действитель но, превышение энергии активации на 20 с лишним *ккал*, уменьшающе скорость реакции $\sim 10^{14}$ раз, никак не может компенсироваться цепным процессами, возникающими благодаря выбросу в газовую фазу части со свободными валентностями радикального или атомного типа.

Из сказанного не следует, что нагретые стенки сосуда вообще не способн ускорять генерацию свободных атомов или радикалов в объеме. Семенов и его сотруд ники справедливо указывают на возможность подобного эффекта [5], который до пускался также Христиансеном [6]. Энергетический механизм подобной генерации уж был разобран выше [1].

Однако ясно также, что генерация свободных радикалов или атомов через кон такт с поверхностью имеет отдаленное отношение к обычному гетерогенному катализу, так как эти процессы будут требовать значительной энергии активации поряд ка $\sim 1/3$ от энергии диссоциации таких прочных молекул, как H_2, N_2, O_2 и др. Они способны идти в температурном диапазоне 500—600°C и выше и поэтому не могу быть привлечены для объяснения явлений низко- или даже среднетемпературног катализа.

В некоторых случаях высокотемпературного окислительного катализа действи тельно имеет место отрыв радикалов от катализатора, например нитроксила HNO пр окислении аммиака, и продолжение реакции в объеме. Но для катализа в целом эт эффекты обладают весьма малой значимостью.

Чтобы не подавать повода к неправильным толкованиям, подчеркнем что смысл проведенного анализа состоит не в отрицании возможност цепных процессов, начинающихся на стенках, и, тем более, не в отрица нии промежуточных, недостроенных (в том числе радикальных или атом ных) форм при катализе, которые допускаются *всеми* теориями катализа Результат этого анализа заключается в том, что каталитический про цесс, *целиком* заканчивающийся на активном центре, без образования свободных связей (валентностей) и без передачи их в объем, при прочих равных условиях, является энергетически наиболее выгодным и, следо вательно, наиболее эффективным способом активации химических реакций

При этом не следует смешивать специфический катализ, снижающий энергию ак-ации на несколько десятков *ккал.* и ускоряющий процессы в 10^{10}—10^{20} раз, с мало ифическим «действием стенок», где эффекты ускорения исчисляются одним — двумя ядками. В «стеночных» явлениях, где собственно-каталитический эффект невелик, валирующую роль могут играть цепные процессы, ответвляющиеся от стенки в ем. Концепция Семенова с сотрудниками главным образом относится к таким цессам и может иметь для них существенное значение. Но эти «стеночные эффекты» ем не тот мощный, специфический катализ, на котором держится вся биология, еменный химический синтез и химическая промышленность. Это— наиболее вялая ма катализа, с которой приходится считаться главным образом при лабораторном ледовании газовых реакций при невысоких давлениях.

Возникает вопрос — значит ли, что рассмотренный энергетический анизм каталитического действия является вполне общим и что в ката-е нет никаких других форм активации? Нет, не значит.

У наиболее активных из известных катализаторов, катализаторов логических, несомненно действует *особый* механизм активации, по-ляющий им проводить процессы с огромными скоростями: превращение кольких сотен тысяч молекул субстрата в секунду на одну активную ппу, против нескольких молекул на активный центр у неорганичес- катализаторов, не является редкостью в ферментном катализе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Недавно школа Н. Н. Семенова [5, 7] выступила с предложением ото-ествить свободную валентность, играющую большую роль в цепных оцессах, с активным центром гетерогенных катализаторов. Приходится, ако, сказать, что за последнюю четверть века теория катализа проделала ешную эволюцию как раз в обратную сторону — от валентно ненасы-нных «пиков» Тейлора к избирательно-действующим активным уктурам. Выдвигаемое же представление упрощает первоначаль-о модель Тейлора, так как эта последняя трактовала активный центр просто как свободную «валентность», а как образование с некоторым лом ненасыщенных связей, находящимся в каком-то соответствии с ко-инационным числом решетки. Сейчас не видно ни в теории, ни в пте основания к тому, чтобы вернуть теорию катализа от надежно снованного представления об активных структурах назад к валент-м черточкам*. Ясно, впрочем, что взгляды Н. Н. Семенова с соавто-и не претендуют на законченность, поскольку они формулированы пока в качественном виде, развиты на модели идеальных кристаллов, не яющихся катализаторами. О предварительности своих взглядов го-ят и сами авторы. Очевидно, они скорее имели в виду постановку которых вопросов, чем их решение.

Среди этих вопросов представляет интерес гипотеза об обратимом об-зовании активных центров не в результате совершения работы над по-хностью катализатора при его приготовлении, а за счет самого ката-тического акта. Аналогичную точку зрения высказали в последнее время н и Тейлор [9]. Хотя такой механизм безусловно не имеет общего ха-ктера, но возможность самоактивации катализаторов заслуживает чения. К сожалению, упомянутые авторы не приводят эксперименталь-о обоснования предлагаемого механизма.

Будирование вопроса о валентности активных центров также является лезным, так как со времени Тейлора, который рисовал свои «черточки», шло достаточно времени и появились новые возможности. Одним из иболее обещающих путей является применение магнитного метода, осо-шо к разведенным каталитически-активным слоям, в которых устранен

* В связи с этим неясно высказывание А. А. Баландина [8] относительно того, представления школы Н. Н. Семенова, не учитывающие структурный фактор в ализе, находятся в согласии с теорией мультиплетов, целиком построенной как на этом принципе.

магнитный «фон» кристаллической фазы. Эти исследования уже да ясные указания на атомный характер активных центров и на то, что к талитическая активность часто бывает связана с сильным парамагнети мом активного слоя, т. е. с неспаренностью валентных электронов [1(

С другой стороны, наблюдается класс явлений, где каталитическая активность, оборот, связана с диамагнетизмом слоя, что, видимо, обязано влиянию носителя. Н людается также явление «сверхпарамагнетизма», обнаруженное почти одновреме нами [11] и Сэлвудом [12], заключающееся в сильном росте удельного парамагнети слоя (т. е. момента на один грамм нанесенного вещества) по мере разведения адсо ционного слоя. Этот сверхпарамагнетизм часто связан с повышенной каталитическ активностью и с сильным тушением люминесценции наносимым металлом [13]. В работ И. А. Зубовича [14] по каталитическим свойствам смешанных разведенных сл различных металлов была обнаружена отчетливая связь отравляющего действия атом друг на друга с возможностью спаривания их холостых электронов, т. е. с поте спин-валентности. Часто эта нейтрализация холостых электронов совпадает, как эт следует ожидать, с резким падением парамагнетизма слоя [13, 14].

В нашей лаборатории были также найдены фотомагнитный (И. В. Крылова [15] термомагнитный (эффекты В. П. Лебедев с сотрудниками [16]), присущие нанесенным тализаторам, в которых рост парамагнетизма, однако, не всегда совпадает с ростом тивности.

Таким образом, несомненна общая связь катализа,— так же к вообще химической активности,— с электронными явлениями, особен с возникновением холостых электронов, т. е. спин-валентностей у атомн ансамблей. Однако электронные свойства катализаторов, проявляющие в их магнитных характеристиках, не всегда можно отождествить с об ной валентностью или с миграцией электронов через зону проводимост Для раскрытия этой важной области требуется большая работа при мом тесном контакте теории и квалифицированного эксперимент В этой связи бросается в глаза умозрительный характер ряда высказа ных «электронных теорий» катализа (Доуден, Волькенштейн, Риз, Шв и др.) и недостаточная требовательность авторов к опытному обосновани своих концепций. Например, Шваб и Гартман [17] строят электронну схему каталитического распада озона на разных окислах, оценивая активность просто по видимой энергии активации, т. е. допуская, ч частотные члены и количество активных центров у разных катализатор одинаковы. Риз пишет схемы катализа на дефектах решетки, которые сам называет наивными (следовало бы добавить и произвольным Работы Ф. Ф. Волькенштейна [18], стоящие на более высоком уровн также не дают обоснованной теории катализа на ионных кристаллах, т как выдвинутая им схема не выдерживает количественной проверк оказалось возможным показать (см. [19]), что идеальные кристаллы способны обладать ощутимой для катализа концентрацией активных це тров в форме «бегающей валентности», которую допускает автор. Отсу ствие сопоставления с опытом сообщает этой схеме характер общих кач ственных соображений.

Но сам вопрос о природе активных центров на ионных кристалла выдвинутый в этих работах,— своевременный и важный, так как э центры имеют определенную специфичность, отличающую их от акти ных центров металлических катализаторов. Главной их чертой являет аномально большая энергия активации и, соответственно, аномаль большой предэкспоненциальный множитель, одновременно с больш чувствительностью этих величин к примесям и к нарушениям решет катализатора.

Все это говорит о том, что активные центры ионных катализатор чем-то отличаются от металлических центров. Схема «перепрыгивани электронов с катионного узла на катионный узел с образованием «псевд атома», обладающего небольшой продолжительностью жизни, по-видимом не имеет черт реализма. Но если эту картину заменить представлени о некотором окислительно-восстановительном равновесии на дефект

етки

электроны + группа ионов $\rightleftarrows$ группа атомов,
на дефекте на дефекте

оторых находятся активные центры ионного кристалла [13], то это жет разъяснить особенность этих центров и распространить на них уктурно-энергетические представления, найденные для атомных, т. е. аллических катализаторов [13].

Тогда активные центры металлических и полупроводниковых катализаторов могут коваться с общей точки зрения, в обоих случаях как атомные ансамбли (Me_n) с ой степенью диссоциации на металлический ион и электрон, захваченный каким-о ловушечным уровнем — в виде аниона, F-центра и т. п.: $[Me_n] \rightleftarrows [Me_n^+] + (n \cdot e)$ (в шке) $+ Q$. У металлических ансамблей это равновесие сильно сдвинуто в сторону ной формы (энергетический эффект $Q \ll 0$); у полупроводников — наоборот, в сторо-ионной ($Q \gg 0$). Резкая дезактивация нанесенных металлических катализаторов ом, обнаруженная в нашей лаборатории, вероятно, представляет результат поверх-ной ионизации атомных ансамблей с захватом электронов «ловушечными» уров-и носителя.

Вопросы, рассмотренные в наших двух статьях, тесно связаны с дилеммой изической» и «химической» теории катализа, которая вновь активизи-алась в нашей печати — см., например, выступления Г. К. Борескова, В. Топчиевой и др. на конференции по катализу в 1953 г. Характерно, в гомогенном катализе мы не встречаемся с этим вопросом, так как тается бесспорным, что этот катализ идет через промежуточные про-кты, из которых одни выделены, а другие — надежно подтверждены венными методами.

Выделенные промежуточные продукты, например, типа пермолибдатов ругих персоединений, ионов переменной валентности, молекулярных плексов и т. п. оказываются обычными химическими веществами еделенного состава, отличающимися лишь своей неустойчивостью пособностью распадаться на молекулу катализатора и продукт реакции. В отношении гомогенных цепных процессов установлено, что энергети-кие цепи в них отсутствуют, что они всегда идут через недостроенные тицы (атомы, радикалы) и поэтому здесь также не возникает со-ений в химической природе активных промежуточных звеньев.

Почему же, в противоположность гомогенным процессам, встает во-ос о «химическом» или «физическом» механизме гетерогенного катализа не является ли он вообще праздным?

Нам думается, что этот вопрос закономерен и не случайно возник в ней науке, хотя сама его формулировка «химический — «физический», зможно, не является вполне удачной.

Действительно, при любом гетерогенном катализе в процесс вводится обый фактор, которого не знают гомогенные процессы, — *решетка носи-ля*, на которой фиксированы активные центры или в которую они ючены. Сложные белковые, вообще биологические, фероны активных упп могут рассматриваться как носители с апериодической решеткой. ли носитель не принимает никакого участия в каталитическом акте, такой тип катализа будет мало чем отличаться по своему механизму от могенного, и его механизм может толковаться как «чисто-химический».

Вероятно, по такому механизму действуют активные центры металли-ских катализаторов, активность которых, как показали наши работы, актически не зависит от природы носителя. Этого, однако, нельзя утвер-дать относительно окислов, солей, сульфидов и других полупровод-ковых катализаторов, состоящих из реальных ионных кристаллов с де-ктами и примесными атомами; а относительно адсорбционных ионных ферментных катализаторов можно сказать заведомо обратное, так как ирода носителя у них оказывает решающее влияние на их активность.

С другой стороны, если взять очень разведенные слои металлических омов на носителях (при степенях заполнения $\alpha \approx 10^{-3}$—10^{-4}), то у этих тализаторов появляется ряд аномалий, в том числе заметная

зависимость от природы носителя. Таким образом, влияние н сител в той или иной степени, есть *общее свойство* гетерогенных катализа ров, усиливающееся в ряду: [металлы] < [полупроводники] (?) < [адсорби ванные ионы] < [ферменты].

Вот в этом явлении и возникает реальная коллизия между физическ и химической теорией катализа. Нужно ли толковать влияние носител в том числе кристаллической материнской фазы катализатора, с хим ческих позиций, просто как образование химически иной активной стру туры с новыми валентными связями и ионными полями, или этого нед статочно и здесь начинается особая «физика катализа»?

Мы держимся второй точки зрения, и в качестве веского соображен в ее пользу хотим указать, что даже лучшие синтетические модели прибл жаются к огромной активности естественных ферментов не ближе чем 4—5 порядков [20, 21]. Это значит, что существует особый механизм н талитической активации, еще не раскрытый в существующих теориях ка лиза. Пока же этот механизм не раскрыт и не воспроизведен, в катали будет оставаться обширное белое пятно. При этом нельзя считать, ч биокатализ есть нечто sui generis и может быть вынесен за границы общ теории. Наоборот, он должен найти свое определенное место в системе н тализа как предельный случай каталитической активности. Для это необходима разработка общей количественной теории активных центро допускающей точный подсчет числа активных мест, и отсюда — определ ние истинной активности катализатора на один центр (а не на едини массы или поверхности, как это часто делается сейчас). Пока это осуще влено только для трех типов катализаторов: для гомогенных, где акти ный центр отождествляется с единичной молекулой катализатора; для н которых ферментов, где за активный центр считается одна простетическ группа, и для разведенных адсорбционных катализаторов, где на осно теории ансамблей (из кривых активности по заполнению поверхност может быть определено число активных ансамблей и их характер.

Вне возможности такого анализа остаются пока все поликристалличе кие катализаторы — металлы, окислы, сульфиды, галогениды и др. Разраб танная теория активных центров, естественно, должна позволить не тол ко вести подсчет этих центров, но и синтезировать их в нужной форме количестве для различных процессов. Только на основе такой теори дающей меру абсолютной активности катализатора, возможно познан механизма каталитического действия и открытие новых видов катализ Что касается «теории подбора катализаторов», о которой у нас час говорят, то она должна естественно возникнуть на основе решения указа ных генеральных задач точно так же, как методы подбора люминофор или фотоэмульсий формируются на основе теории твердого тела, теор люминесценции и научной фотохимии.

Успешная разработка указанных общих вопросов катализа в пе вую очередь требует широкого и углубленного развития *физики кат лиза*, причем именно физики активных центров и групп, а не только кр сталлической материнской фазы, как это обычно делалось до сих по Современные физические методы: магнитные (включая сюда парамагнитны резонанс); масс-спектрометрические, спектроскопические, электронно-опт ческие; люминесцентные и др. — делают вполне реальным создание *физи активных структур*, которая единственно может составить прочную осно общей теории катализа и предохранить ее от духа спекулятивности.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3. V. 1956

ВЫВОДЫ

1. Выводы по первой части работы помещены в начале этой статьи
2. Во второй части показано, что принципы цепной и каталитическо активации существенно различны: цепная активация основана на образо

ии и передаче свободной связи от частицы к частице; катализ, наоборот, цествляется с наибольшей экономией свободных связей, которые нас замыкаются при адсорбционном или реакционном акте либо на ивный центр, либо на другой реагирующий атом.

3. Поскольку возникновение свободной связи сопряжено всегда со нительной затратой энергии, то при катализе путь реакции, как вило, идет через меньшие энергетические барьеры, т. е. является ее эффективным. Поэтому сочетание гетерегенного катализа с отрывом асыщенных частиц в объем не способно вызывать ускорение поверх-гного каталитического процесса, протекающего вблизи оптимальных овий.

4. Гетерогенно-цепной механизм нужно рассматривать как форму ецифического (например «стеночного») катализа, не характерного для ализа в целом.

5. Отмечено, что нет каких-либо оснований сводить представление активном центре к единичной нелокализованной валентности и заме- ею структурные центры, принимаемые сейчас.

6. Кратко рассмотрены «электронные теории» катализа и высказано дположение, что для металлических и ионных катализаторов активный гр имеет общую природу — атомный ансамбль —, но с разно работой оответственно степенью диссоциации на ионы и электроны, захваты-ные ловушечными уровнями:

$$\text{активный атомный ансамбль } [Me_n] \rightleftarrows \text{неактивный ионный ансамбль } [Me_n^+]_n + \text{электроны (в ловушках)}$$

Периодически появляющееся при написанном равновесии атомное со-ние может толковаться как периодически-возникающая группа валент-ей, но пространственно локализованных и имеющих структурный актер.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 31, 2162, 1957.
2. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1957.
3. М. В. Поляков, Naturwiss., 16, 31, 1928.
4. Н. И. Кобозев и В. Л. Анохин, Zs. f. phys. chem., B. 13, 63, 1931.
5. Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Материалы Всесоюзного совещания, Госиздат, М., 1955, стр. 423.
6. J. A. Christiansen, Zeit. phys. chem., B. 2, 45, 1929.
7. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн и Н. Н. Семенов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955.
8. А. А. Баландин, Там же, стр. 481.
9. N. Thon, H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1247, 1953.
10. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
11. В. Б. Евдокимов, Н. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.
12. П. Сэлвуд, Успехи катализа. Вопросы теории и методы исследования ИИЛ, 1955, стр. 391 (америк. изд. 1954).
13. Н. И. Кобозев, Успехи химии, № 5, 547, 1956.
14. И. А. Зубович, Журн. физ. химии, 29, 917, 1956, 1955; 31, 61, 1957.
15. Н. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн физ. химии, 31, 2734, 1957.
16. А. Лопаткин, Ж. Стрельникова и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 31, 195, 1957.
17. G. M. Schwab u. G. Hartman; Z. phys. chem. Neuefolge, 6, 1956...; 6, 72, 1956.
18. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 159, 167, 1953, см. также 31
19. Э. М. Полторак, МГУ. Доклад на Ломонос. чтении, 1956.
20. W. Langenbeck. Die organische katalysatoren und ihren. beziehungen zu den Fermenten, 1935, Aktivierung als Kernproblem der katalyse, Leipzig, 1956.
21. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 25, 1427, 1437, 1951.

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕН

А. Д. Степухович и Е. Е. Никитин

Рассмотрим возможный механизм и кинетику распада тетрамети этилена [1]. На основании данных по распаду триметилэтилена [2] мож предполагать, что тетраметилэтилен распадается через CH_3-радикал С другой стороны, чтобы получить согласие с экспериментом, мы долж дать такую схему распада, из которой следует, что процент распа уменьшается с ростом давления. Но это возможно только в том случ если исчезновение активных центров растет с давлением быстрее, чем появление, т. е. когда $dw_1/dp_0 < 0$, где w_1 —скорость появления активн центров.

Если y — концентрация активных центров, то, пренебрегая двойн рекомбинацией, для стационарного состояния мы можем принять, скорость образования активных центров (w_1) и скорость гибели их (равная k_3y, одинаковы. Но если радикалы исчезают при рекомбинац на стенке, то константа скорости k_3 определяется выражением [3].

$$k_3 = \frac{\bar{v}}{4} \frac{\varepsilon S}{V},$$

в котором $\bar{v}$ — средняя тепловая скорость активных центров, а ε — фективность столкновений со стенкой. Очевидно, k_3 не зависит от нача ного давления p_0. С другой стороны, если предположить теперь, что рас тетраметилэтилена совершается цепным путем, то скорость образования тивных центров при распаде некоторого продукта должна увеличиватьс возрастанием концентрации последнего и, следовательно, $dw_1/dp_0 > 0$

Таким образом цепной распад тетраметилэтилена, вероятно, не про ходит. Остается возможность распада тетраметилэтилена консекутивн радикальным путем, по такой, например, схеме

$$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2 \rightarrow 2\dot{C}H_3 + CH_3\dot{C} = \dot{C}CH_3;$$

$$CH_3\dot{C} = \dot{C}CH_3 \rightarrow CH_3C \equiv CCH_3;$$

$$CH_3 + (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2(CH_2)C = C(CH_3)_2;$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6;$$

$$CH_3 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат}.$$

Скорости и константы скоростей этих реакций—w_1, k_2, k_3 k_4 и k_5 ответственно.

Реакция (1), в результате которой появляются CH_3-радикалы, будучи трудненной в энергетическом отношении в объеме, может облегчать происходя на стенках. При реакции (2) бирадикал превращается в метилацетилен; возможна также и димеризация этих радикалов, но низких давлениях это маловероятно. Большие малоактивные радика образующиеся по реакции (3), исчезают либо путем димеризации, л на стенке. Исчезновением CH_3-радикалов путем двойной рекомбина при низких давлениях можно пренебречь и допустить, что активные дикалы гибнут на стенках.

Квазистационарная концентрация CH_3-радикалов определяется уравне-м:

$$\frac{d(y)}{dt} = w_1 - k_5(Y) - k_3(Y)(T) = 0,$$

равна

$$(Y) = \frac{w_1}{k_3(T) + k_5}. \qquad \text{(II)}$$

нцентрация тетраметилэтилена (Т) равна $p_0\ z$, где p_0 — начальное дав-ие и z — нераспавшаяся его доля.

Убыль (Т) можно определить, согласно реакциям (1) и (3)

$$-\frac{d(T)}{dt} = \frac{k_3(T)\,w_1}{k_3(T) + k_5} + w_1. \qquad \text{(III)}$$

едставляет интерес не изменение концентрации самого тетраметил-лена, но приращение числа молей, пропорциональное приросту давле-.

Учитывая что концентрация CH_3-радикалов мала, а реакции (4) и (5) ти не дают продуктов, видно, что в результате исчезновения одной лекулы тетраметилэтилена в реакции (1) и двух молекул в реакции появляются две молекулы этана, молекула диметилацетилена и два икала $\dot{C}H_2(CH_3)C = C(CH_3)_2$; Как бы они в дальнейшем ни изменялись, о, что в результате цикла число молей возрастает в α раз. Коэффициент ожно определить при анализе продуктов реакции. Существенно, что ько реакция (3) дает увеличение числа молей. Это изменение числа ей со временем описывается уравнением

$$-\frac{d(\alpha p_0 z)}{dt} = k_3 p_0 z(Y) = \frac{k_3 w_1 p_0 z}{k_3 p_0 z + k_5}. \qquad \text{(IV)}$$

Процент распада, определяемый формулой $x = \Delta p/p_0$, связан с не-павшейся долей тетраметилэтилена соотношением

$$x = \alpha(1 - z).$$

я x тогда получаем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3 w_1 \dfrac{\alpha - x}{\alpha}}{k_3 p_0 \dfrac{\alpha - x}{\alpha} + k_5}. \qquad \text{(V)}$$

Для объяснения уменьшения процента распада x с увеличением p_0 надо устить, что w_1 (скорость притока CH_3 в объем) зависит от p_0 меньше, по закону прямой пропорциональности. Но такая зависимость возмож- в случае гетерогенного зарождения радикалов.

На основе общих соображений В. В. Воеводским [4] было показано, если на стенке гибнут некоторые активные центры, то они зарождают-там со скоростью, определяемой равновесной (при температуре стенки) нцентрацией радикалов

$$w_1 = \frac{\bar{v}}{4}\,\varepsilon S R_p, \qquad \text{(VI)}$$

R_p — равновесная концентрация радикалов в обратимой химической кции. Для определения R_p в случае распада тетраметилэтилена следует смотреть равновесную реакцию (1). Тогда для константы равновесия жно записать

$$\frac{[\dot{C}H_3]^2\,[CH_3\dot{C} = \dot{C}CH_3]}{[(CH_3)_2C = C(CH_3)_2]} = K(T), \qquad \text{(VII)}$$

слева стоят объемные концентрации. Из уравнения реакции следует,

$$[\dot{C}H_3] = 2\,[CH_3\dot{C} = \dot{C}CH_3]. \qquad \text{(VIII)}$$

Зависимость равновесной концентрации CH_3-радикалов от начально[…] давления и нераспавшейся доли тетраметилэтилена на основании (V[…] и (VIII) определяется выражением

$$R_p \equiv [\dot{C}H_3] = \left\{\frac{1}{2} K(T) p_0 z\right\}^{1/2}. \qquad (I[…]$$

Подставляя (IX) в (VI), для скорости поставления активных центров в сл[…]чае гетерогенного их зарождения получаем

$$w_1 = \frac{\bar{v}}{4} \varepsilon \left\{\frac{1}{2} K(T) p_0 z\right\}^{1/2}. \qquad ([…]$$

Полученная величина w_1 совпадает формально со скоростью реакц[…] идущей гетерогенно в нелинейной области изотермы адсорбции [5]. О[…]нако там показатель степени зависит от адсорбционных свойств стен[…] В выражении же (X) он определяется исключительно стехиометрией реа[…]ции, дающей радикалы. Отсюда вытекает, что полученный результат […]рен постольку, поскольку правильно предположение о стехиометрии[…] характере реакции (1).

В результате подстановки (X) в (V) для изменения процента распа[…] x со временем получаем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k' p_0^{1/3} (\alpha - x)^{4/3}}{k'' p_0(\alpha - x) + k_5}, \qquad (X[…]$$

в котором

$$k' = k_3 \left\{\frac{1}{2} K(T)\right\}^{1/2} \alpha^{-4/3} S \text{ и } k'' = k_3/\alpha.$$

Так как реакция (3) является основной, то можно предположить, ч[…] исчезновение радикалов в ней больше, по крайней мере, в начале распа[…] чем их гибель на стенках.

Тогда $k'' p_0 (\alpha - x) \gg k_5$ и уравнение (XI) упрощается

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{k''} p_0^{-2/3} (\alpha - x)^{1/3}. \qquad (X[…]$$

Как из (XI), так и из (XII) вытекает, что существует область давлен[…] в которой процент распада уменьшается с возрастанием давления. П[…] очень малых давлениях и больших глубинах распада неравенст[…] $k'' p_0(\alpha - x) \gg k_5$ не удовлетворяется, и приближенная формула (XII) невер[…]

Следовательно, опытные факты по распаду тетраметилэтилена […]можно объяснить, если рассматривать распад последнего как последо[…]тельную радикальную реакцию с гетерогенным зарождением активн[…] центров.

ВЫВОДЫ

Дано возможное объяснение аномальной кинетики распада тетрамет[…]этилена на основе гипотезы о гетерогенно-радикальном, но не цепном р[…]паде тетраметилэтилена.

Саратовский госуниверситет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
8. VIII. 195[…]

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан, Е. Е. Никитин, Журн. физ. хим[…] 31, 1437, 1957.
2. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Моск[…] 1937.
3. Н. Н. Семенов, Acta phys.-chim. URSS, 18, 2—3, 93, 1943.
4. В. В. Воеводский, ДАН, 90, 815, 1953.
5. Г. И. Гиншельвуд, Кинетика хим. реакций, ОНТИ, Москва, 1933.

ON THE KINETICS AND MECHANISM OF TETRAMETHYLETHYLENE DECOMPOSITION

A. D. Stepukhovich and *E. E. Nikitin* (*Saratov*)

Summary

A possible explanation is proposed for the anomalous kinetics of the decompositio[…] tetramethylethylene, based on a heterogeneous-radical rather than a chain mechani[…]

К ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

Л. И. Кришталик

Как показано работами А. Н. Фрумкина и его школы, скорость катод-о выделения водорода на ртути и, вероятно, на некоторых других метал- с высоким перенапряжением определяется стадией замедленного ряда иона водорода [1, 2]. В теории замедленного разряда детально сматривается зависимость перенапряжения от таких факторов, как тав раствора и строение двойного слоя. Вместе с тем некоторые вопросы представляются недостаточно выясненными в рамках этой теории. В настоящей работе делается попытка рассмотреть их несколько более робно. При этом мы будем пользоваться методом активированного плекса [3]. Плодотворность его применения к процессу разряда ионов а показана М. И. Темкиным [4].

Скорость катодного выделения водорода равна

$$i_к = K \frac{a_{M_s} a_{HB_s}}{\gamma^{\neq}} \varkappa \exp\left[-\frac{\bar{G}^{\neq} - \bar{G}^0_{1_s}}{RT}\right]. \qquad (1)$$

Здесь $K = \varepsilon kT / h$ (k и h — постоянные Больцмана и Планка, ε — заряд электрона, абсолютная температура), $\gamma^{\neq}$ — коэффициент активности активированного комп-а, a_{M_s} — активность поверхности металла, совпадающая в простейшем случае со одной долей поверхности электрода, a_{HB_s} — активность источника протонов в двой- слое на поверхности электрода, $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, $\bar{G}^{\neq}$ — стан-ная электрохимическая свободная энергия Гиббса активированного состояния, — то же исходного состояния, a_{HB_s} связана с активностью HB в объеме раствора соотношением

$$a_{HB_s} = a_{HB} \exp\left[-\frac{\Delta G^0_{a_{HB}} + z\psi_1 F}{RT}\right]; \qquad (2)$$

$_{HB}$ — стандартная свободная энергия специфической (неэлектростатической) адсорб- HB, z — заряд частицы HB, равный единице ($H_3O^{\cdot}$) или нулю (H_2O), ψ_1 — раз-ь потенциалов в растворе и в плоскости, проходящей через центры частиц в ном слое *.

Энергия исходного состояния (адсорбированный источник протонов лектрон в металле) складывается из химической и электрической ги

$$\bar{G}^0_{1s} = G^0_{1s} + z\psi_1 F - \varphi F, \qquad (3)$$

φ — разность потенциалов между объемом раствора и металлом *, $^0_{1_s} = \mu^0_{HB_s} + \mu_e$, т. е. равна сумме стандартных химических потенци-з адсорбированного HB и электрона в металле.

Влияние электрического поля на свободную энергию активирован-о состояния складывается из его влияния на энергию атома водорода вершине потенциального барьера $(-\beta(\varphi - \psi_1)F)$ и на энергию оста-

* Потенциал в объеме раствора принят равным нулю.

ющейся после отрыва протона частицы $(+(z-1)\psi_1 F)$

$$\bar{G}^{\neq} = G^{\neq} - \beta(\varphi - \psi_1)F + (z-1)\psi_1 F.$$

Экспериментальные данные показывают, что коэффициент $\beta = 1$ –
близок к 0,5.

Из уравнений (1) — (4) получаем

$$i_{\text{к}} = K\varkappa \frac{a_{M_s}}{\gamma^{\neq}} a_{\text{HB}} \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[G^{\neq} - G_1^0 + (z-\alpha)\psi_1 F + \alpha\varphi F\right]\right\};$$

$$\varphi_{\text{к}} = -\frac{RT}{\alpha F}\left(\ln i_{\text{к}} - \ln K\varkappa \frac{a_{M_s}}{\gamma^{\neq}} a_{\text{HB}}\right) - \frac{z-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{G^{\neq} - G_1^0}{\alpha F}.$$

Для обратной реакции ионизации водорода имеем, аналогично предыдущему:

$$i_{\text{a}} = K\varkappa \frac{a_{H_s} a_{B_s}}{\gamma^{\neq}} \exp\left[-\frac{\bar{G}^{\neq} - \bar{G}^0_{2_s}}{RT}\right];$$

$$a_{H_s} = a_{M_s}\sqrt{p_{H_2}} \exp\left[-\frac{\Delta G^0_{a_H}}{RT}\right];$$

$$a_{B_s} = a_B \exp\left[-\frac{\Delta G^0_{a_B} + (z-1)\psi_1 F}{RT}\right];$$

$$\bar{G}^0_{2_s} = G^0_{2_s} + (z-1)\psi_1 F;$$

$$G^0_{2_s} = \mu^0_{B_s} + \mu^0_{H_s}.$$

Отсюда

$$i_{\text{a}} = K\varkappa \frac{a_{M_s}}{\gamma^{\neq}} a_B \sqrt{p_{H_2}} \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[G^{\neq} - G_2^0 + (z-\alpha)\psi_1 F - \beta\varphi F\right]\right\};$$

$$\varphi_{\text{a}} = -\frac{RT}{\beta F}\left(-\ln i_{\text{a}} + \ln K\varkappa \frac{a_{M_s}}{\gamma^{\neq}} a_B \sqrt{p_{H_2}}\right) + \frac{z-\alpha}{\beta}\psi_1 + \frac{G^{\neq} - G_2^0}{\beta F};$$

Из условия равновесия $(i_{\text{a}} = i_{\text{к}})$ находим равновесное значение φ (φ_e)

$$\varphi_e = -\frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{p_{H_2}}\, a_B}{a_{\text{HB}}} - \frac{G_2^0 - G_1^0}{F};$$

где G_1^0 и G_2^0 — стандартные свободные энергии исходного и конечного состояний
суммарной электродной реакции

$$\text{HB}_{\text{раств}} + e_{\text{мет}} = \frac{1}{2}\text{H}_{2\,\text{газ}} + \text{B}_{\text{раств}}.$$

Иными словами,

$$\varphi_e F = \mu_{\text{HB}} + \mu_e - \frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_B,$$

где μ — химические потенциалы при заданных активностях компонентов.

Определяемая уравнением (13) величина φ_e есть не что иное, как скачок пот
циала на границе электрод — раствор; таким образом имеет место полное соотв
ствие с данным ранее определением φ.

Катодное перенапряжение есть разность φ_e и φ

$$\eta = \varphi_e - \varphi.$$

Оно равно

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln i_{\text{к}} - \frac{RT}{\alpha F}\ln K\varkappa a_{M_s} - \frac{RT}{F}\ln \gamma_{\text{HB}}^{\beta/\alpha}/\gamma^{\neq 1/\alpha} -$$

$$-\frac{\beta}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln C_{\text{HB}} - \frac{RT}{F}\ln a_B\sqrt{p_{H_2}} + \frac{z-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{G^{\neq} - G^0_{1_s}}{\alpha F} +$$

$$+\frac{\Delta G^0_{a_{\text{HB}}}}{\alpha F} - \frac{G_2^0 - G_1^0}{F}.$$

Рассмотрим величину стандартной химической свободной энергии ...тивации $\Delta G^{\neq} = G^{\neq} - G^0_{1_s}$. Из уравнений (3) и (4)

$$\Delta G^{\neq} = \bar{G}^{\neq} - \bar{G}^0_{1_s} - \alpha(\varphi - \psi_1) F. \quad (16)$$

Если все вещества находятся в своих стандартных состояниях, $\psi_1 = 0$ $\varphi = \varphi^0_e = -\frac{G^0_2 - G^0_1}{F}$, где φ^0_e — равновесный нормальный скачок по...циала, то

$$\Delta G^{\neq} = \Delta\bar{G}^{\neq}_{0e} + \alpha(G^0_2 - G^0_1) \quad (17)$$

$$\Delta\bar{G}^{\neq}_{0e} = \Delta H^{\neq}_{0e} - T\Delta S^{\neq}. \quad (18)$$

...есь $\Delta G^{\neq}_{0e}$, $\Delta H^{\neq}_{0e}$ и $\Delta S^{\neq}$ — электрохимическая свободная энергия, эн...льпия и энтропия активации при описанных выше условиях.

Для нахождения $\Delta H^{\neq}_{0e}$ необходимо построить потенциальные кривые ...чального и конечного состояний. Расстояние между минимумами по...нциальных кривых *, соответствующее тепловому эффекту элементар...го акта разряда, равно $\Delta H_{a_H} + \Delta H_{a_B} - \Delta H_{a_{HB}} + q_0$. Здесь $q_0 =$ $T(S^0_2 - S^0_1)$ есть стандартный равновесный тепловой эффект суммарной ...ектродной реакции (12).

Для расчета энергии активации воспользуемся приемом, аналогич...ым предложенному М. И. Темкиным [5]. Если сдвинуть по вертикали ...тенциальную кривую для связи Н — В так, чтобы минимумы потен...альных кривых были бы расположены на одном уровне, то рассчитан...ая таким путем величина $\Delta H^{\neq}_{00}$ будет отличаться от $\Delta H^{\neq}_{0e}$:

$$\Delta H^{\neq}_{00} = \Delta H^{\neq}_{0e} - \alpha\{\Delta H_{a_H} + \Delta H_{a_B} - \Delta H_{a_{HB}} + T(S^0_2 - S^0_1)\}. \quad (19)$$

Величина $\Delta H^{\neq}_{00}$ не зависит от теплового эффекта элементарного акта ...акции в данных условиях, т. е. от разности энергий, отвечающих ...инимумам кривых. Если считать, как это обычно принимается в тео...ии замедленного разряда [1, 6], что при изменении электродного мате...ала или растворителя форма кривых и межатомные расстояния не ...меняются, то величина $\Delta H^{\neq}_{00}$ для всех условий электролиза остается ...стоянной. Это позволяет именовать ее «универсальной энергией акти...ации».

М. И. Темкин [4], опираясь на результаты З. А. Иофа и ... Н. Фрумкина [7], показал, что энтропия активированного комплекса ... кислых растворах составляет долю β от энтропии иона $H_3O^{\cdot}$.

При этом стандартные состояния активированного комплекса и $H_3O^{\cdot}$ выбраны ...ким образом, чтобы их активности совпадали, для идеального раствора, с мольными ...лями (соответствующие стандартные энтропии мы обозначим $S^{\neq 0}$ и $S^{00}_{H_3O^{\cdot}}$):

$$S^{\neq} = S^{\neq 0} - R\ln\cdot 10^{-15}; \quad (20)$$

$$S^0_{H_3O^{\cdot}} = S^{00}_{H_3O^{\cdot}} - R\ln {}^1/_{56}; \quad (21)$$

$$S^{\neq 0} = \beta S^{00}_{H_3O^{\cdot}}. \quad (22)$$

Здесь 10^{-15} и $^1/_{56}$ — соответствующие мольные доли для принятых ранее ...андартных состояний.

* Точнее следует говорить не о минимумах потенциальных кривых, а об уров...ях нулевой энергии. В приводимых ниже расчетах это обстоятельство учтено.

Учитывая, что $S_1^0 = S^0_{\mathrm{H_3O^\bullet}} + S_e \approx S^0_{\mathrm{H_3O^\bullet}}$, получим из уравнений (15)—(2

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln i_{\text{к}} - \frac{RT}{\alpha F}\ln K\varkappa a_{\mathrm{M}_s} - \frac{RT}{F}\ln \gamma^{\beta/\alpha}_{\mathrm{H_3O^\bullet}} / \gamma^{\pm 1/\alpha} -$$

$$- \frac{\beta}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln c_{\mathrm{H_3O^\bullet}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{H_2O}}\sqrt{p_{\mathrm{H_2}}} + \frac{\beta}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln 56^{\beta}\cdot 10^{-15} +$$

$$+ \frac{T}{F}\left(S^0_{\mathrm{H_2O}} + \frac{1}{2}S^0_{\mathrm{H_2}}\right) + \frac{\Delta H^{\neq}_{00}}{\alpha F} + \frac{\Delta H_{a_{\mathrm{H}}}}{F} + \frac{\Delta H_{a_{\mathrm{H_2O}}}}{F} + \frac{\beta}{\alpha}\frac{\Delta H_{a_{\mathrm{H_3O^\bullet}}}}{F}. \qquad (2$$

Наиболее важным является то обстоятельство, что уравнение (2 не включает ни абсолютных разностей потенциалов, ни таких связанн с ними и недоступных непосредственному экспериментальному опреде нию величин, как химические потенциалы ионов и электронов и т. Хотя указанные величины и были учтены в явном виде в исходных урав ниях, в конечном счете все они оказались исключенными.

Мы не можем измерить коэффициент активности отдельного иона, однако отно ние $\gamma_{\mathrm{H_3O^\bullet}} / \gamma^{\pm 2}$ близко к единице [7], и соответствующим членом можно пренебре

Адсорбция иона $\mathrm{H_3O^\bullet}$ доступна определению как при помощи электрокапиллярн измерений [8], так и, например, методом меченых атомов. Из экспериментальн значений поверхностной концентрации может быть при помощи уравнения (2) расс тано $\Delta G^0_{a_{\mathrm{H_3O^\bullet}}}$. Так как в (2) входят не концентрации, а активности ионов, то не средственно определяется лишь некоторая кажущаяся величина, экстраполяция котор к нулевой концентрации дает, однако, истинное значение $\Delta G^0_{a_{\mathrm{H_3O^\bullet}}}$. Его температурн зависимость позволяет определить $\Delta H_{a_{\mathrm{H_3O^\bullet}}}$.

Увеличение химических потенциалов заряженных частиц — ион водорода и электронов, т. е. увеличение энергии начального состояни должно было бы привести при данном скачке потенциала к уменьшени энергии активации разряда. Однако увеличение μ_e и $\mu^0_{\mathrm{H_3O^\bullet}}$ неизбежно св зано с ростом (положительного) значения скачка потенциала, т. е. повыш нием энергии активации. Эти два противоположно направленных эффек равны по абсолютной величине и потому взаимно компенсируются.Точ так же изменение абсолютного значения скачка потенциала при перехо от одного электродного материала или растворителя к другому не отр жается непосредственно на величине перенапряжения, так как оно обусл влено соответствующим изменением энергий начального и конечного состо ний.

В работе А. К. Лоренца [9] разность перенапряжений на двух металлах связывае с различным химическим потенциалом электронов. Однако автор фактически пренеб гает зависимостью константы C_2 в своем уравнении (7) от природы металла. Сопостав нием с нашим уравнением (6) легко убедиться, что C_2 включает в себя μ_e, и поэто в конечном выражении величины μ должны взаимно уничтожаться**. Вероятно на чие параллелизма между μ_e (а также такими связанными с ним свойствами, как раб выхода электронов, сжимаемость металла и т. п.) и энергией адсорбции водорода, находит свое отражение в ряде эмпирических правил [10—12].

---

* Уравнение, аналогичное (23), может быть получено и для разряда моле воды, если допустить, что $S^{\neq 0} = \alpha S^{00}_{\mathrm{OH^-}}$, т. е. что $S^{\neq 0}$ как в кислых, так и в щел ных растворах равно половине энтропии ($\alpha = \beta = 0{,}5$) соответствующего иона:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln i_k - \frac{RT}{\alpha F}\ln K\varkappa a_{\mathrm{M}_s} - \frac{RT}{F}\ln \gamma_{\mathrm{OH^-}} / \gamma^{\pm 1/\alpha} -$$

$$- \frac{\beta}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{H_2O}} - \frac{RT}{F}\ln c_{\mathrm{OH^-}}\sqrt{p_{\mathrm{H_2}}} - \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln 56^{\beta}\cdot 10^{-15} +$$

$$+ \frac{T}{F}\left(\frac{\beta}{\alpha}S^0_{\mathrm{H_2O}} + \frac{1}{2}S^0_{\mathrm{H_2}}\right) + \frac{\Delta H^{\neq}_{00}}{\alpha F} + \frac{\Delta H_{a_{\mathrm{H}}}}{F} + \frac{\Delta H_{a_{\mathrm{OH^-}}}}{F} + \frac{\beta}{\alpha}\frac{\Delta H_{a_{\mathrm{H_2O}}}}{F}. \qquad (2$$

** Это не видно непосредственно из уравнений (3) — (6) и (7) статьи А. К. Лоре [9], так как в них приняты противоположные правила знаков для скачков по циала.

Как отмечалось выше, перенапряжение не зависит и от стандартного ического потенциала другой заряженной частицы — иона водорода, не зависит от энергии сольватации протона. Пользуясь предложенной И. Темкиным [5] терминологией, можно сказать, что энергия сольватации протона влияет на идеальную, но не влияет на реальную энергию ивации процесса, а именно последняя определяет величину перенапряжения*.

Влияние растворителя на перенапряжение определяется, как видно равнения (23), величинами энтропии растворителя, энергии адсорбции молекул и сольватированных ионов водорода, влиянием природы растворителя на энергию адсорбции водорода и на величину $\Delta H_{00}^{\neq}$ и др.

Экспериментальные данные подтверждают отсутствие прямой количественной связи перенапряжения водорода с энергией сольватации протона.

Так, перенапряжение на ртути в метиловом спирте на 0,10—0,16 V е, чем в воде [14—16], тогда как энергия сольватации протона снижена ь на величину около 0,02 eV [17].

В этиловом спирте перенапряжение на ртути понижено на 0,07—0,16 V 18] и на никеле — на 0,13 V [19], энергия сольватации — практи и та же. Аналогичные величины наблюдались в этих спиртах и в этиленоле на некоторых других катодах [20, 21], но эти данные менее точны. ект в эфире несколько меньше (порядка сотых вольта) [14] (см. также). Энергия сольватации протона в эфире, вероятно, близка к соответствующей величине для воды [14].

Данные по перенапряжению водорода в муравьиной и уксусной кисло близки к таковым для спиртов [20], хотя энергия сольватации протона о ниже (в HCOOH—приблизительно на 0,5 eV [22]).

В жидком аммиаке В. А. Плесковым [23] наблюдалось повышение перенапряжения по сравнению с водным раствором. Данные по перенапряжению тути сильно искажены образованием амальгамы аммония. Повышение напряжения на свинце составляло 0,1—0,2 V. Перенапряжение на елевом электроде при — 50° на 0,20 V выше, чем в водном растворе 20°. Температурная поправка снижает величину $\Delta\eta$ для никелевого трода до 0,1 V. Таким образом, повышение перенапряжения водорода, юдающееся в жидком аммиаке, значительно меньше прироста энергии ватации протона, превышающего 0,9 eV [22].

Качественный параллелизм перенапряжения с энергией сольватации тона может быть обусловлен связью последней величины с энергией рбции иона, так как адсорбция иона связана в известной мере с его льватацией. При этом разная структура растворителей может привек разной степени влияния сольватации протона на энергию его адсорб.

Энергия специфической адсорбции ионов гидроксония невелика по внению с энергией адсорбции атомарного водорода. Это не означает, нко, что энергиями адсорбции ионов можно вообще пренебрегать, в енности для таких процессов, как изменение заряда ионов.

Из уравнений (23) и (23а) вытекает, что для растворителей, образующих диссоциации сильно адсорбирующиеся анионы, могут наблюдаться

---

* Этот вывод в неявном виде содержится в работе М. И. Темкина [5], поскольку й показано, что для расчета реальной энергии активации не требуется знать тую теплоту электродного процесса.

Бокрис [13] рассчитывал влияние растворителя на перенапряжение, учитывая влияние порознь как на энергию активации, так и на скачок потенциала. Как поно выше, отдельный расчет этих двух факторов является излишним, поскольку всегда компенсируют друг друга. Оценка соответствующих эффектов, данная Бокм, весьма приближенна, что заставляет считать полученное им согласие с опытом айным.

существенные различия во влиянии растворителя на перенапряже водорода в кислых и в щелочных растворах, вплоть до противополож знаков этого эффекта. Поскольку влияние природы металла на энер специфической адсорбции ионов кислоты и основания должно, воо говоря, быть различным, можно ожидать, что разность перенапряже на двух металлах в кислых и щелочных растворах не будет одинаков Представляется интересным подробное экспериментальное изучение вл ния растворителя на перенапряжение на различных электродных матер лах как в кислых, так и в щелочных растворах.

Как отмечалось выше, уравнение (23) позволяет рассчитать велич перенапряжения. Впервые возможность абсолютного расчета скор электродного процесса была показана М. И. Темкиным [4], результ которого использованы при выводе уравнения (23).

Для того чтобы сопоставить это уравнение с расчетом реального п экспоненциального множителя по М. И. Темкину [4], в него следует вве величину реальной энергии активации A_0. Последняя может быть получ путем построения, сводящегося к сдвигу потенциальной кривой НВ величину q_0 [5]. Однако экспериментально определяемая величина является, строго говоря, не истинной, а кажущейся энергией активац поскольку ее определение производится при постоянной концентра $H_3O^{\cdot}$ в объеме раствора, а не в двойном слое. Учитывая это обстоят ство, а также различие между энергией и энтальпией активации [получаем

$$A_0 = \Delta H^{\neq}_{0e} - \alpha T\,(S^{0}_{2j} - S^{0}_{1}) + \Delta H_{a_{H_3O^{\cdot}}} + RT.$$

Из (19), (23) и (24) вытекает выражение для предэкспоненциаль множителя, в точности совпадающее с данным М. И. Темкиным

Для расчета перенапряжения необходимо знать соответствующие лоты адсорбции и универсальную энергию активации $\Delta H^{\neq}_{00}$.

Теплота адсорбции молекулы воды может быть найдена из теплоты образова 1 *см*² поверхности воды (+ 0,07$_5$ eV) и теплоты смачивания поверхности металла ртути ≈ —0,1$_3$ eV).

Теплота адсорбции водорода относится к поверхности металла, погруженного в творитель. Следовательно, адсорбция атома Н связана в известной мере с десорб молекулы H_2O, которая, оставаясь в поверхностном слое жидкости, уже не имеет в средственного контакта с атомами металла. Чтобы учесть этот эффект, мы в дальней исключили из рассмотрения как теплоту смачивания, так и поправку к ΔH_{a_H}, занную с десорбцией воды. Этот прием, разумеется, не является строгим, но связа с ним ошибка вряд ли может превысить несколько сотых долей вольта.

В указанном приближении

$$\Delta H_{a_H} = 52{,}09 - E_{M-H} + R_{H-H_2O},$$

где 52,09 — ΔH образования газообразного атомарного водорода, E_{M-H} — эне связи водорода с поверхностью металла, R_{H-H_2O} — энергия отталкивания Н от жайшей молекулы воды, рассчитываемая по [25, 26].

Из данных по адсорбции ионов $H_3O^{\cdot}$ на ртути [27] была найдена вели $\Delta G^{00}_{a_{H_3O^{\cdot}}} = +0{,}04$ eV *. Отсутствие данных по температурной зависимости адсор не позволяет определить точное значение $\Delta H_{a_{H_3O^{\cdot}}}$. Определим порядок этой велич исходя из оценки $\Delta S^{00}_{a_{H_3O^{\cdot}}}$. Прирост энтропии иона, связанный с изменением в основном электростатического взаимодействия с растворителем, примерно равен п вине ΔS при дегидратации иона. Исходя из данных по энтропии сольватации и щелочных металлов [28], этот прирост можно ориентировочно оценить в 7—8 э Можно думать, что для адсорбированного иона $H_3O^{\cdot}$ водородная связь с кислор заменяется очень слабой водородной связью с металлом [29], что ведет к сниже частоты межмолекулярного колебания и соответствующему приросту энтропии пор

---

* Определена путем довольно далекой экстраполяции (рис. 1). Значения ψ_1-по циала, использованные в этом расчете, взяты из [7].

э. ед. Суммарный прирост энтропии $\simeq 10$ э. ед., что дает $\Delta H_{a_{H_3O^\cdot}} \approx +4$ *ккал* $\approx$ 0,17 eV. По порядку величины это соответствует ожидаемому снижению энергии юдной связи.

Іроведенные расчеты дают лишь порядок величин $\Delta H_{a_{H_2O}}$ и $\Delta H_{a_{H_3O^\cdot}}$. Поэтому в ейшем мы принимаем для суммы этих членов значение $0{,}2 \pm 0{,}1$ eV.

Рассмотрим величину ΔH_{00}^{a}, определенную выше уравнением (19). неизменности формы потенциальных кривых она не зависит от прим металла и растворителя. Однадействительности форма кривых различных металлов различна. В работ это различие учитывалось основе данных по газообразным идам металлов, но такой прием звестной мере произволен. Действельно, зависимость потенциальной огии от расстояния, выражаемая кцией Морзе (26), включает два аметра — энергию диссоциации зи D_e (отсчитанную от минимума кривой) и коэффициент a, определяеі частотой колебаний ω_e и энергией диссоциации связи согласно (27)*:

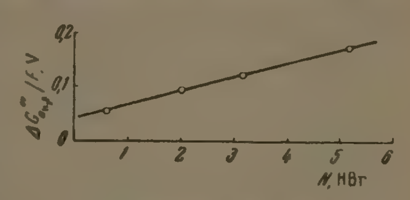


Рис. 1. Определение величины $\Delta G^{00}_{a_{H_3O^\cdot}}$

$$U = D_e\,[2\exp(-2a\Delta r) - \exp(-4a\Delta r)]; \tag{26}$$

$$a = 0{,}061\,\frac{\omega_e}{D_e^{1/2}}. \tag{27}$$

Указанные два параметра функции Морзе не независимы друг от друга. этому сочетание D_e, соответствующего адсорбированному водороду, и или ω_e) для газообразного гидрида незаконно.

Как показала обработка экспериментальных данных, взятых нами из дки Коттрелла [30], для гидридов ряда металлов и неметаллов наблюется простая зависимость

$$\omega_e = 0{,}084\,D_e, \tag{28}$$

бражениая на рис. 2. Как видно из рисунка, эта зависимость хорошо людается (размеры точек меньше ошибок опыта). Исключение составот гидриды Hg, Cd и Zn, что связано, вероятно, с затратой энергии на дварительное возбуждение электрона **.

Наличие зависимости (28) позволяет представить уравнение Морзе для ересующего нас класса веществ в виде функции только одного парара

$$U = D_e\,[2\exp(-0{,}0102_5\,D_e^{1/2}\Delta r) - \exp(-0{,}0205\,D_e^{1/2}\Delta r)]. \tag{29}$$

Для построения потенциальной кривой связи O—H в ионе $H_3O^\cdot$ приняты $- 3200$ *см*$^{-1}$*** и $D_e = 180$ *ккал*. В качестве энергии диссоциации взята ичина протонного сродства молекулы H_2O [28, 36], а не полная энергия ьватации протона, так как последняя влияет лишь на относительное

---

* В уравнении (27) подставлены соответствующие значения констант, причем приенная масса для всех гидридов принята равной массе атома водорода.

** Отклонение для AlH (и, возможно, InH) объясняется аномальной формой потенльной кривой, обладающей максимумом [31]. Для PbH, MnH, AsH_3, H_2Se и неорых других отклонения связаны, по всей вероятности, с ошибкой в величине энерсвязи.

*** Указанное значение ω_e лежит между таковым для связи O—H в воде и свободном икале OH ($\sim$3650—3750 *см*$^{-1}$) и значением собственной частоты иона OH^+ ($\sim$2950 *см*$^{-1}$). Экспериментальные величины для H_3O^+ лежат около 3100—3300 *см*$^{-1}$ [33, 34] нка ω_e по эмпирическому правилу Горди дает 3240 *см*$^{-1}$ [35].

расположение потенциальных кривых при расчете идеальной энерг активации, но форма кривой для данной связи от нее не должна существе но зависеть.

Собственно говоря, использование величины протонного сродства так не является строгим, ибо вряд ли можно представлять себе процесс р ряда как простой отрыв протона. Речь может идти скорее о чем-то пром жуточном между отрывом протона и отрывом нейтрального атома вод рода. Однако это обстоятельство не сказывается существенным образом результате расчета, поскольку энергия диссоциации входит в функци

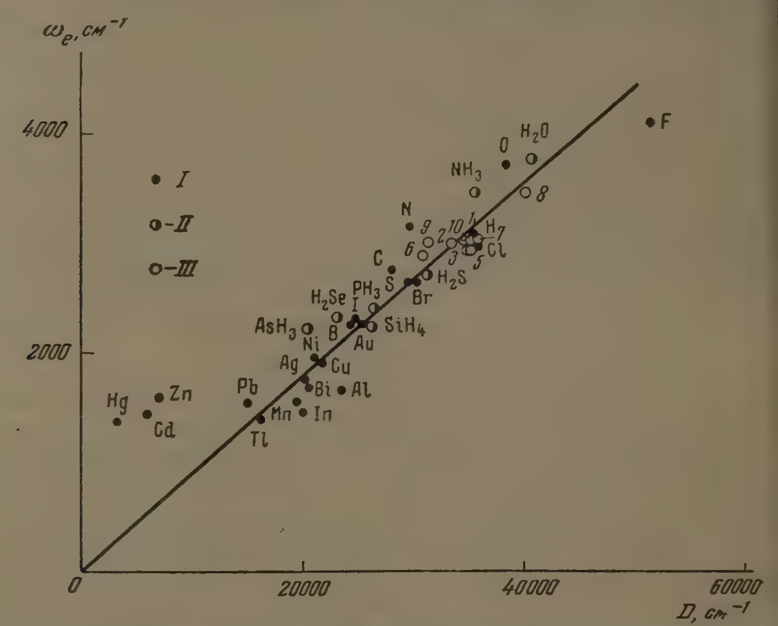


Рис. 2. Зависимость частоты колебаний от энергии связи: *I* — двухатомные гидриды, *II* — многоатомные гидриды; *III* — углеводороды и их производные: *1* — CH_3 — H; *2* — C_2H_5 — H; *3* — *н*-C_3H_7 — H; *4* — *и*-C_3H_7 — H; *5* — *н*-C_4H_9 — H; *6* — трет.-C_4H_9 — H; *7* — C_6H_5— H; *8* — H — CN; *9* — CCl_3 — H; *10* — CH_2Br — H

Морзе (26) таким образом, что при изменении D_e потенциальная крив практически не меняется. Например, если принять в качестве D_e ее роятный нижний предел — энергию диссоциации связи O—H в молеку H_2O (~120 *ккал*), то рассчитанная при этом энергия активации будет ли на 0,3—0,5 *ккал* меньше, чем для $D_e = 180$ *ккал*.

Для определения расстояния между минимумами потенциальн кривых принята толщина двойного слоя 1,8 Å, длина связи O—H 0,98 1,03 Å* и ковалентный радиус атома водорода 0,3 Å (последний обыч колеблется в пределах 0,28—0,32 Å [39]).

На рис. 3 приведены рассчитанные величины $\Delta H^{\neq}_{00} + RT$ в функц от E_{M-H} (кривые соответствуют расстояниям между минимумами, равн 0,47 и 0,52 Å). Как видно из этих данных, $\Delta H^{\neq}_{00}$ не является постоянно а зависит от энергии связи водорода с металлом. Однако эта зависимость

---

* Длина связи O — H в ионе H_3O^+ определена различными авторами в 0,98 1,02 Å [37, 38], для иона OH^+ она равна 1,03 Å [32].

нь резко выражена. Так, уменьшение E_{M-H} с 50 до 30 *ккал* снижает $\Delta H^{\neq}_{00}$ близительно на 1,5 *ккал*. Таким образом изменение формы потенциаль- кривой несколько уменьшает повышение перенапряжения, связанное меньшением теплоты адсорбции водорода. Противоположный вывод, ланный в работе Рютши и Делахэ [40], основан на явно нереальной нке межатомных расстояний и равильном применении данных газообразным гидридам.

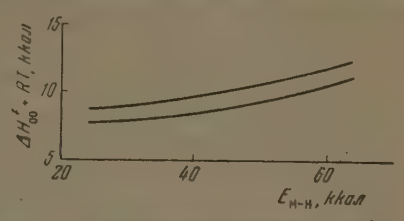


Рис. 3. Рассчитанные значения $\Delta H^{\neq}_{00} + RT$ (верхняя кривая — 0,52 Å, нижняя — 0,47 Å)

На рис. 4 представлены рассчи- ные по уравнению (23) величины елевской постоянной a в функции E_H; стрелками обозначены наи- ее вероятные значения постоян- a для различных металлов [1]. как с изменением природы алла должна меняться и энер- адсорбции ионов $H_3O^{\cdot}$; то мы ентировочно приняли, что при ичении энергии связи М—Н на 10 *ккал* энергия связи металла с $H_3O^{\cdot}$ растает приблизительно на 1 *ккал* (0,05 eV).

Интересно отметить, что наклон полученной таким образом кривой E_{M-H}/F меняется от 1,04 до 0,90. Для пунктирной кривой, отражающей только изменение функции Морзе ($\Delta H_{aH_2O^{\cdot}}$=const), наклон заметно меньше—0,78—0,92.

Как видно из рис. 4, экспе- риментальные значения перена- пряжения отвечают вполне разум- ным значениям энергии адсорбци- онной связи водорода с металлом. В частности, для ртути получает- ся величина около 29 *ккал*, что согласуется с оценкой А. Н. Фрум- кина и сотр. [41] (~27 *ккал*)

С данными по энергии актива- ции катодного выделения водо- рода (A_0 = 21,7 *ккал* [4, 42]) со- гласуется, при принятых выше значениях $\Delta H_{aH_2O} + \Delta H_{aH_3O^{\cdot}}$, R_{H-H_2O} и $\Delta H^{\neq}_{00}$, величина $E_{Hg-H} \approx 32$ *ккал***. Расхождение этих двух оце- нок отвечает разнице энергий ак- тивации около 1,5 *ккал*, т. е.

. 4. Рассчитанные значения постоянной a

зко к ошибке опыта. Оно соответствует расхождению рассчитан- М. И. Темкиным [4] реального предэкспоненциального множителя с экспериментальным значением и вызвано теми же причинами.

Следует отметить, что для хорошо адсорбирующих водород катодов ет носит ориентировочный характер, так как для них необходим скоростей и других стадий процесса, кроме стадии разряда.

Расчет перенапряжения может быть проведен и для неводных растворов, однако ом случае имеющиеся в нашем распоряжении данные еще более ограничены. льтаты такого расчета показывают, что согласие с опытными значениями перена- ения водорода в спиртовых (метанольном и этанольном) растворах может быть по- но в предположении небольшой положительной специфической адсорбции ионов

* Они соответствуют длине связи О — Н, равной 1,01 Å (расстояние между мини- ми потенциальных кривых — 0,49 Å).

** Рассчитано по уравнениям (19), (24) и (25).

водорода ($\Delta H_{a_{\text{ROH}_2^{\cdot}}}$ порядка — 0,1 eV)*, а для растворов в жидком аммиаке — п
отрицательной адсорбции ($\Delta H_{a_{\text{NH}_4^{\cdot}}}$ порядка + 0,1 eV).

Из уравнений (23) и (23а) можно определить величину pH, при к
торой сравниваются скорости разряда ионов $H_3O^{\cdot}$ и молекул H_2O

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2{,}3\,RT}[2(\Delta H^{\neq}_{00_{\text{щ}}} - \Delta H^{\neq}_{00_{\text{к}}}) + (\Delta H_{a_{\text{H}_{\text{щ}}}} - \Delta H_{a_{\text{H}_{\text{к}}}}) + (\Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}_{\text{щ}}}} - \Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}_{\text{к}}}}) + (\Delta H_{a_{\text{OH}^-}} - \Delta H_{a_{\text{H}_3\text{O}^{\cdot}}})]. \quad (\ldots)$$

$\Delta H^{\neq}_{00}$ несколько больше для разряда из щелочного, чем из кислого раствора, бл
годаря изменению формы потенциальной кривой O — H связи, изменению ее нулев
энергии и расстояния между минимумами потенциальных кривых. Энергия связи вод
рода с металлом должна быть несколько ниже вблизи иона OH^-, нежели в соседст
с молекулой воды, так как анионы ослабляют связь M — H [1]. Энергии адсорбц
воды, входящие в выражения для щелочных и кислых растворов, различны, так как о
соответствуют разным ориентациям молекул. В том случае, когда молекула H
является источником протонов, она ориентирована атомами водорода наружу, ч
энергетически менее выгодно, чем нормальная ориентация отрицательным конц
диполя из раствора [43], которая должна учитываться при разряде ионов $H_3O^{\cdot}$. Р
ность $\Delta H_{a_{\text{OH}^-}} - \Delta H_{a_{\text{H}_3\text{O}^{\cdot}}}$, вероятно, существенно зависит от природы металла.

В неводных растворителях, образующих сильно адсорбирующиеся ионы осно
ния, возможен перегиб кривой перенапряжения не в щелочной, а в кислой облас

В заключение я пользуюсь случаем выразить благодарность А.
Фрумкину и М. И. Темкину за ценные замечания, высказанные при о
суждении результатов настоящей работы.

ВЫВОДЫ

При помощи метода активированного комплекса рассмотрена, в ра
ках теории замедленного разряда, зависимость перенапряжения водоро
от природы металла и растворителя. Используя прием, аналогичн
предложенному М. И. Темкиным [5], получено уравнение, позволяющ
рассчитать абсолютную величину перенапряжения.

Показано отсутствие прямой связи перенапряжения со значени
скачка потенциала на границе электрод/ раствор и с величиной хим
ческого потенциала электрона в металле и энергией сольватации протон
Найдена непосредственная зависимость перенапряжения от энергии сп
цифической адсорбции молекул растворителя и ионов водорода в кисл
или ионов основания в щелочных растворах.

Показано, что функцию Морзе для адсорбированного водорода мож
представить в виде выражения, содержащего только один параметр
энергию связи металл — водород.

Рассчитанные величины перенапряжения и энергии активации н
ходятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данным

Поступила
5. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабан
Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. А. Н. Фрумкин, Труды Совещания по электрохимии 1950 г. Изд-во АН СС
М., 1953, стр 21.
3. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных ско
стей реакций, ИИЛ, М., 1948.
4. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии 1950 г., Изд-во АН СССР
М., 1953, стр. 181.
5. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
6. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.

* В отличие от приведенного выше расчета, для спиртовых растворов нельзя п
нимать полную компенсацию эффектов смачивания металла растворителем и десорб
растворителя при адсорбции водорода, так как адсорбция H вблизи атома кислор
необязательно должна сопровождаться десорбцией углеводородного остатка.

З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944.
А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 13, 931, 1939.
А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, 27, 317, 1953.
Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.
J. O'M. Bockris, Zs. Elektrochem., 55, 105, 1951.
А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, 24, 835, 1950.
J. O'M. Bockris, Journ. chimie phys., 49, № 7—8, C41, 1952.
И. С. Новосельский, Журн. физ. химии, 11, 369, 1938.
J. O'M. Bockris, R. Parsons, Trans. Farad. Soc., 45, 916, 1949.
J. O'M. Bockris, R. Parsons, H. Rosenberg, Trans. Farad. Soc., 47, 766, 1951.
H. Strehlow, Zs. Elektrochem., 56, 827, 1952.
С. Левина, М. Зильберфарб, Acta phys.-chim. URSS, 4, 275, 1936.
А. Легран, С. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
J. O'M. Bockris, Nature, 158, 584, 1946; Disc. Farad. Soc., 1, Electrode Processes, 95, 1947.
J. O'M. Bockris, R. Parsons, Trans. Farad Soc., 44, 860, 1948.
В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
В. А. Плесков, Журн. физ. химии, 13, 1449, 1939.
М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 14, 1054, 1940.
R. Parsons, J. O'M. Bockris, Trans. Farad. Soc., 47, 914, 1951.
. Amdur, Journ. Chem. Phys., 17, 844, 1949.
З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, Журн. физ. химии, 13, 934, 1939.
К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
Н. Д. Соколов, ДАН, 61, 87, 1948.
Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, М., 1956.
А. Гейдон. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
G. Herzberg, Molekular Spectra and Molekular Structure, 1950.
D. E. Bethel, N. Sheppard, Journ. Chem. Phys., 21, 1421, 1953.
C. C. Ferriso, D. F. Horning, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 4113, 1953.
W. Gordy, Journ. Chem. Phys., 14, 305, 1946.
. A. V., Butler, Proc. Roy. Soc., A157, 423, 1936.
. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu, Journ. Chem. Phys., 19, 1069, 1951.
. E. Richards, J. A. S. Smith, Trans. Farad. Soc., 47, 1261, 1951.
Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
P. Ruetschi, P. Delahay, Journ. Chem. Phys., 23, 195, 1955.
А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
З. А. Иофа, К. П. Микулин, Журн. физ. химии, 18, 137, 1944.
A. Frumkin, Zs. phys. Chem., 111, 190, 1924.

A CONTRIBUTION TO THE SLOW DISCHARGE THEORY

L. I. Krishtalik (Moscow)

Summary

The dependence of the hydrogen overvoltage on the nature of the metal and of the ...nt has been examined with the aid of the activated complex method within the ...work of the slow discharge theory. Using a treatment analogous to that of M. I. Tem... ...an equation has been obtained permitting calculation of the absolute value of the ...oltage.

...t has been shown that no direct relation exists between the overvoltage and the ...tial drop at the electrode/solution interface, as well as the chemical potential of ...etal electron and the solvation energy of the proton. The overvoltage has been found ... directly dependent on the energies of the specific adsorption of the solvent ...cules and of the hydrogen ions in acid or hydroxyl ions in alkaline solutions.

...t has been demonstrated that the Morse function for the adsorbed hydrogen may be ...n the form of an equation with a single parameter — the metal-hydrogen bond ...y.

The calculated values for the overvoltage and the activation energy are in satisfactory ...ment with the experimental data.

К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ

А. М. Евсеев

Теория жидкого состояния вещества и непосредственно связан с ней теория растворов в настоящее время не разработаны с достаточн полнотой, несмотря на большое число работ, посвященных этой те Однако достаточно ясно определено то положение, что строго последо тельная теория жидкости и растворов предполагает верный расчет сум состояний для жидкости.

$$Q = \int \ldots \int e^{-(E+U)/RT} dp_1 \ldots dp_{3N}, \; dq_1 \ldots dq_{3N}.$$

С более общей точки зрения успех теории жидкости возможен только на пути вития статистической механики жидкости, а развитие последней в узком смысле дится к задаче вычисления конфигурационного интеграла в выражении (1). Этой за посвящено много работ [1—7].

Следует выделить работы, посвященные развитию так называемой теории сво ного объема [5,6], или метода ячеек, и работы Н. Н. Боголюбова [3,4]. Теория сво ного объема интересна тем, что она приводит к практическим результатам, позволяю рассчитать некоторые свойства жидкости. Работы Н. Н. Боголюбова дают иной под к построению термодинамической теории жидкости, чем все предшествующие тео а именно, расчет термодинамических функций жидкости при помощи радиальной ф ции распределения, выводимой на основе классической статистики Гиббса. Несм на фундаментальность и строгость теоретических построений Н. Н. Боголюб практическое применение их очень ограничено.

Теория свободного объема основана на модели, представляющей каждую молек заключенной в ячейку, образуемую ближайшими соседями. При помощи этой мо вычисление конфигурационного интеграла заменяется вычислением интеграла по об этой ячейки. Учитывается взаимодействие только ближайших соседей. В этой модел учитывается возможность движения молекулы по всему объему жидкости. Теория сво ного объема дает выводы, которые могут быть экспериментально проверены. Для сво чистой жидкости выводы теории при удачном подборе определенных параметров со дают с экспериментом. Однако для теории растворов понятие о свободном объеме мало существенные результаты. Например, в работах Кирквуда [8,9] получены фо лы, сложность которых ввиду наличия большого числа неопределенных параметро дает возможности проверить их экспериментально. Тем более эти формулы не прим мы для предсказания свойств растворов (в частности, для вычисления термодинам ских функций).

Не следует идти по пути, предложенному авторами теории свободного объ еще и потому, что несоответствие модели свободного объема с реальным движением м кул в жидкости является легко уязвимым и трудно устранимым местом теории.

Таким образом в теории жидкости и растворов остается задача постр ния последовательного метода вычисления конфигурационного интегр в сумме состояний для систем взаимодействующих частиц с тем услови чтобы получаемый результат мог быть применен практически.

Мы предполагаем решить эту задачу следующим образом.

Потенциальную энергию системы U в выражении для суммы состоя можно представить суммой потенциальных энергий N молекул. Следо тельно, нашей задачей будет являться выражение потенциальной энер одной молекулы в поле всех молекул как функции ее положения в п странстве. В качестве исходного положения примем тот неоспоримый ф что каждая молекула в жидкости окружена воздействующими на нее мо кулами. Очевидно, в какой-то момент времени все молекулы будут

ложены так, что центр всех сил, действующих на данную молекулу, дет находиться на некотором расстоянии от данной молекулы. На моле-лу 1 будет действовать некоторая равнодействующая сила F в направлении к центру равновесия O. Эта сила равна геометрической сумме сил х молекул, действующих на молекулу 1:

$$\mathbf{F} = \sum_V \mathbf{F}_i. \quad (2)$$

берем за начало координат точку O. Если межмолекулярный потенциал ух молекул обозначить через $\Phi(r_i)$, то

$$F_i = -\frac{\partial \Phi(r_i)}{\partial r_i} n(\rho_i), \quad (3)$$

$n(\rho_i)$ есть число молекул, координаты которых лежат в пределах от ρ_i $\rho_i + d\rho_i$. $n(\rho_i)$ зависит только от ρ_i, т. е. распределение молекул в про-анстве обладает сферической симметрией. Если рассматриваемые мо-улы одного рода, то это положение не вызывает сомнений; если при-ствуют различные молекулы, то это положение верно при отсутствии рядоченности. Число молекул, находящихся в объеме ΔV, можно разить следующим образом:

$$n(\rho_i) = N \frac{f(\rho)\,\Delta V}{V},$$

N — число молекул в объеме V, а $f(\rho)$ — плотность вероятности.

Суммирование (2) проводится по всему объему, так как наши исходные ожения не разделяют силы на близко- и дальнодействующие. Силы, ствующие между молекулами, являются центральными силами. Оче-но, существует функция $U(R)$, — потенциал в точке R. Можно азать [10], что

$$U(R) = \sum_V \Phi(r_i)\, n(\rho_i). \quad (4)$$

еняя суммирование интегрированием и $n(\rho_i)$ через

$$N f(\rho) \frac{dV}{V}$$

$\Delta V \to dV$, получаем

$$U(R) = \frac{N}{V} \iiint \Phi(r) f(\rho)\, dV. \quad (5)$$

получили выражение для потенциальной энергии молекулы в поле молекул в зависимости от ее положения по отношению к условно вы-нному центру. Очевидно, для каждой молекулы в данный момент вре-и имеется свой центр координат, в котором ее потенциальная энергия имальна по отношению ко всем ее возможным положениям в объеме V. пределение молекул жидкости по точкам пространства, где их потен-льная энергия минимальна, эквивалентно, до некоторой степени, рас-делению молекул по ячейкам, как это принято в модели теории свобод-объема.

Однако наш метод отличен от метода ячеек тем, что положе-молекулы не ограничивается объемом ячейки, и суммирование сил, твующих на молекулу, проводится по всему объему. Это дает в даль-нем возможность логически учесть миграцию молекулы по всему объ-чего нельзя сделать в методе ячеек.

Предположим, что функции $f(\rho)$ аппроксимируется следующим выр жением:

$$f(\rho) = 0, \quad \rho < a;$$
$$f(\rho) = 1, \quad \rho \geqslant a, \qquad (\text{...}$$

где a — среднее ближайшее расстояние между молекулами в жидкост равное $(V / N)^{1/3}$. Это предположение является упрощенным представление о структуре жидкости, но вполне допустимым. Жидкость отличается газа в этом случае иным значением a.

В справедливости выражения (4) можно убедиться, найдя составляющие по ос координат для полной силы, действующей на молекулу, если сила, действующ между двумя молекулами — $\partial\Phi(r_i) / \partial r_i$. Проведя преобразования, изложенные в [1 получаем

$$F_x = \frac{\partial}{\partial x} \sum_V \Phi(r_i)\, n(\rho_i) = \frac{\partial U}{\partial x};$$

$$F_y = \frac{\partial}{\partial y} \sum_V \Phi(r_i)\, n(\rho_i) = \frac{\partial U}{\partial y};$$

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} \sum_V \Phi(r_i)\, n(\rho_i) = \frac{\partial U}{\partial z},$$

Очевидно, полная сила, действующая на молекулу, равна градиенту потенциальн функции $U = \sum\limits_V \Phi(r_i)\, n(\rho_i)$;

$$\mathbf{F} = F_{xi} + F_{yj} + F_{zk} = \operatorname{grad} U.$$

Сила, действующая на молекулу по направлению R, равна проекции вектора силы на направление R. Эти направления в нашем случае совпадают; следовательн потенциальная энергия молекулы на расстоянии R от центра равновесия ра $U(R) = \sum\limits_N \Phi(r_i)\, n(\rho_i)$.

Для практического решения уравнения (5) предположим, что межм лекулярный потенциал имеет вид

$$\Phi(r) = \frac{A_0}{r^{12}} - \frac{B^0}{r^6}, \qquad (\text{...}$$

где

$$r^2 = R^2 + \rho^2 - 2R\rho\cos\theta.$$

Необходимо заранее ограничить практическое применение конечн формул тем, что выражение для потенциальной энергии отталкиван [член A^0/r^{12} в формуле (8)] является весьма условным. По-видимому, э условность будет играть главную роль в приближенности получаем результатов. Однако выражение (8) является наиболее легко интегриру мой формой межмолекулярного потенциала, и поэтому мы примен именно эту форму.

Подставляя (8) в (5), получаем

$$U(R) - \frac{2nA^0N}{V\cdot 10R}\left\{\frac{a}{9(R+a)^9} + \frac{1}{9\cdot 8(R+a)^8} + \frac{a}{9(R-a)^9} - \frac{1}{9\cdot 8(R-a)^8}\right\} + {}$$
$$+ \frac{2\pi B^0N}{V\cdot 4R}\left\{\frac{a}{3(R+a)^3} + \frac{1}{3\cdot 2(R+a)^2} + \frac{a}{3(R-a)^3} - \frac{1}{3\cdot 2(R-a)^2}\right\}.$$

При $R \to 0$

$$U(0) = \frac{4\pi N}{3V}\left(\frac{A^0}{3a^9} - \frac{B^0}{a^3}\right) < 0,$$

$$U'(0) = 0,$$

$$U''(0) = \frac{2\pi N}{3V}\, 12\left(\frac{2A^0}{a''} - \frac{B^0}{a^5}\right) > 0.$$

ким образом $U(R)$ можно представить в виде

$$U(R)=U(0)+\frac{1}{2}U''(0)R^2+\cdots, \qquad (9)$$

$U''(0)$ — известная величина, зависящая от объема.

Вернемся к выводу суммы состояний для системы взаимодействующих тиц (1). По аналогии с приемом вычисления фазового интеграла заме- конфигурационный интеграл произведением N конфигурационных егралов по состояниям одной молекулы, т. е. положим

$$Q_\tau = q_\tau^N,$$

$$q_\tau=\int e^{-U_i(R)/RT}\,d\tau. \qquad (10)$$

?) — потенциальная энергия одной молекулы (9) в поле всех остальных екул, $d\tau$ — элемент объема. Интегрирование (10) можно провести по му объему, ибо выражение (9) позволяет найти потенциальную энергию екулы на любом расстоянии от условного центра. Но выражение (10) полностью даст сумму состояний для одной молекулы. Очевидно, каж- у значению $U(R_i)$ будет соответствовать некоторое число положений х молекул, т. е. каждое энергетическое состояние молекулы будет еть определенный статистический вес. Этот статистический вес равен лу способов, которыми мы можем расположить N молекул по N центрам и ячейкам) таким образом, что в одном центре находится одна молекула, $(N-1)$ центрах остальные, т. е. статистический вес равен

$$g_i=\frac{N!}{1!\,(N-1)!}\,.$$

Тогда формула (10) запишется следующим образом:

$$q_\tau=N\int e^{-U(R_i)/RT}d\tau. \qquad (11)$$

оизведем теперь вычисление q_τ, подставляя (9) в (11), получим

$$q_\tau=Ne^{-U(0)/RT}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{+\infty}e^{-(\beta/RT)R^2}R^2\sin\theta\,dR\,d\theta\,d\varphi;$$

$$q_\tau=Ne^{-U(0)/RT}\left[\frac{2\pi kT}{U''(0)}\right]^{3/2}.$$

ма состояний для жидкости запишется следующим образом;

$$Q=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2N}\frac{1}{N!}\left\{N\left[\frac{2\pi kT}{U''(0)}\right]^{3/2}\right\}^N e^{-U(0)/RT}. \qquad (12)$$

Примечательно в выражении (12) то, что оно содержит только один не- еделенный параметр — энергетический. Приближенность этого пара- тра определяется приближенностью выражения для потенциала взаимо- ствия двух молекул (8).

Применение к бинарным растворам жидких таллов. Преимущество изложенного метода расчета суммы со- яний по сравнению с методом ячеек или теорией свободного объема бенно сказывается в теории растворов. Все соотношения между разно- дными молекулами сводятся в принципе к энергетическому взаимодейст- . Действительно, потенциальная энергия молекулы первого компо-

нента в поле N_1 молекул первого и N_2 молекул второго компонента рав...

$$U_1(R) = \frac{1}{V_{12}} N_1 \iiint \Phi_1(|\mathbf{R} - \rho|) \rho^2 \sin\theta d\rho d\theta d\varphi + \\ + \frac{1}{V_{12}} N_2 \iiint \Phi_2(|\mathbf{R} - \rho|) \rho^2 \sin\theta d\rho d\theta d\varphi, \quad (1...$$

где V_{12} — объем раствора, $\Phi_1(|\mathbf{R} - \rho|)$ и $\Phi_2(|\mathbf{R} - \rho|)$ — потенциалы вза... модействия молекулы первого компонента соответственно с молекуло... первого и второго компонента. Нижний предел интегрирования мож... определить, как и раньше, выражением

$$a = \left(\frac{V_{12}}{N_0}\right)^{1/3}. \quad (1...$$

Тогда

$$U''(0) = \frac{2\pi N_0 \cdot 12}{3V_{12}} \left\{\frac{2A_{11}^0 x_1}{a^{11}} - \frac{B_{11}^0 x_1}{a^5} + \frac{2A_{12}^0 x_2}{a^{11}} - \frac{B_{12}^0 x_2}{a^5}\right\}, \quad (1...$$

где N_0 — число Авогардо, x_1 и x_2 — молярные доли первого и второ... компонентов.

Потенциальная энергия рассчитывается на один моль, а сумма Q ... N_1 молекул первого компонента. Получаем *

$$\frac{1}{N_1!} Q_{\tau_1} = \frac{1}{N_1!} \left\{N_0 \left[\frac{2\pi kT}{U''(0)}\right]^{3/2}\right\}^{N_1}. \quad (1...$$

Подставив (14) в (15) и (15) в (16), получаем

$$\frac{1}{N_1!} Q_{\tau_1} = \frac{1}{N_1!} \left\{\frac{kTV_{12}^{14/3}}{4(A_{11}x_1 - B_{11}x_1V_{12}^2 + A_{12}x_2 - B_{12}x_2V_{12}^2)}\right\}^{3/2 N_1}, \quad (1...$$

где

$$A_{11} = 2A_{11}^0 N_0^{12/3} \cdot 10^{-96},$$
$$B_{11} = B_{11}^0 N_0^{6/3} \cdot 10^{-48}.$$

Теперь мы можем рассчитать термодинамические функции д... жидких растворов. Парциальная молярная свободная энергия смешен... первого компонента равна

$$\overline{\Delta F}_{\text{см } 1} = F_{\text{м}}^{\text{p}} - F_{\text{м}}^{0},$$

где $F_{\text{м}}^0$ — молярная свободная энергия первого компонента в стандартн... состоянии ($x_1 = 1$), а $F_{\text{м}}^{\text{p}}$ — молярная свободная энергия первого комп... нента в растворе с концентрацией x_1. Очевидно,

$$F_{\text{м}}^0 = -kT \ln Q^0;$$
$$F_{\text{м}}^{\text{p}} = -\frac{1}{x_1} kT \ln Q^{\text{p}},$$

где Q^0 и Q^{p} — суммы состояний для первого компонента в стандартн... состоянии и в растворе. Разность $F_{\text{м}}^{\text{p}} - F_{\text{м}}^0$ определится только выраж... нием (17) и разностью нулевых энергий. Следовательно, парциальн... молярная свободная энергия смешения первого компонента равна

$$\overline{\Delta F}_{\text{см } 1} = N_0 kT \ln \frac{N_1}{N_0} - N_0 kT \ln \left\{\frac{aTV_{12}^{14/3}}{4(A_{11}x_1 - B_{11}x_1V_{12}^2 + A_{12}x_2 - B_{12}x_2V_{12}^2)}\right\}^{3/2} + \\ + N_0 kT \ln \left\{\frac{kTV_{10}^{14/3}}{4(A_{11} - B_{11}V_{10}^2)}\right\}^{3/2} + E_0 - E_1, \quad (1...$$

V_{12} — объем одного моля раствора, V_0 — объем одного моля первого юнента. E_0 и E_1 — нулевые уровни энергии для стандартного состо- и состояния в растворе.

ак как обычно вычисляют энтропии смешения, пренебрегая измене- ее с температурой, то можно, исходя из (18), определить ее ующим образом:

$$T\overline{\Delta S}_{\text{см}} = -N_0 kT \ln x_1 + N_0 kT \ln \frac{f(V_{12}, x_1)}{f(V_{10})}, \tag{19}$$

$\overline{\Delta S}_{\text{см}}$ — молярная парциальная энтропия смешения, x_1 — молярная доля ого компонента в растворе, $f(V_{12}, x_1)$ — функция, находящаяся под ом логарифма в (18).

Изменение теплосодержания или парциальная теплота смешения, оче- о, равна разности

$$E_0 - E_1 = \overline{\Delta H}_{\text{см}}.$$

ак называемая избыточная молярная парциальная энтропия смешения

$$\overline{\Delta S}_{\text{изб}\,1} = \overline{\Delta S}_{\text{см}\,1} + N_0 \ln x_1, \tag{20}$$

рую легко определить из (19), наряду с коэффициентом активности используется для характеристики отклонения свойств раствора от ств идеального раствора. Для проверки нашей теории интересно и но определить зависимость этой функции от концентрации и срав- с экспериментом. Изложенный в настоящей статье метод позволяет читать термодинамические функции для неупорядоченных растворов. ме того, при конкретном вычислении суммы состояний для жидкости, не учитывали внутренние степени свободы молекул. Поэтому следует дать, что формула пригодна в основном для жидких металлов, по- ьку металлы одноатомны, а жидкие металлы в редких случаях имеют ихимические соединения. Для большинства жидких металлических ем можно принять аддитивность молярных объемов, т. е.

$$V_{12} = V_{10} + \Delta V x_2, \tag{21}$$

молярная доля второго компонента. Подставляя (21) в (19) и затем)), получаем

$$\Delta S_{\text{изб}\,1} = 7R \ln (1 + Cx_2) - {}^3/_2 R \ln (1 + \alpha x_2 + \beta x_2^2 + \gamma x_2^3). \tag{22}$$

$$C = \frac{\Delta V}{V_{10}}; \quad \alpha = \frac{-2B_{11}V_{10}\Delta V + B_{11}V_{10}^2 - A_{11} - B_{12}V_{10}^2 + A_{12}}{A_{11} - B_{11}V_{10}^2};$$

$$\beta = \frac{-B_{11}\Delta V^2 + (B_{11} - B_{12})\cdot 2\cdot V_{10}\Delta V}{A_{11} - B_{11}V_{10}^2}; \quad \gamma = \frac{(B_{11} - B_{12})\,\Delta V^2}{A_{11} - B_{11}V_{10}^2}.$$

второго компонента соответственно

$$V_{12} = V_{20} - \Delta V x_1;$$

$$\overline{\Delta S}_{\text{изб}\,1} = 7R \ln (1 - Cx_1) - \frac{3}{2} R \ln (1 + \alpha x_1 + \beta x_1^2 + \gamma x_1^3), \tag{23}$$

$C = \Delta V / V_{20}$, V_{20} — молярный объем второго компонента, и

$$\alpha = \frac{A_{12} - B_{12}V_{20}^2 - A_{22} + B_{22}V_{20}^2 + 2B_{22}V_{20}\Delta V}{A_{22} - B_{22}V_{20}^2};$$

$$\beta = \frac{2V_{20}\Delta V (B_{12} - B_{22}) - B_{22}\Delta V^2}{A_{22} - B_{22}V_{20}^2};$$

$$\gamma = \frac{(B_{22} - B_{12})\Delta V^2}{A_{22} - B_{22}V_{20}^2}.$$

Значок 12 означает взаимодействие разнородных молекул, а 11 и 2 однородных.

Из опытных данных необходимо определить в формулах (22) и (2 три константы. Такие расчеты были проделаны для систем Au — Pb по данным [11]; Pb—Sb по данным [12]. Zn—Sn по данным [13]. Получены следующие значения констант α, β и γ (табл. 1).

Таблица 1

Система	Компонент	α	β	γ
Au — Pb	Au	+3,4237	—0,8735	+0,5056
Au — Pb	Pb	—1,815	+0,9774	—0,25
Pb — Sb	Pb	—0,4902	+0,2326	—0,00738
Pb — Sb	Sb	+0,265	—0,027	—0,000426
Zn — Sn	Zn	+3,600	+1,282	+2,200
Zn — Sn	Sn	—2,040	+1,348	—0,292

На рис. 1—3 даны кривые рассчитанные по уравнениям (22) и (23) с испол зованием констант табл. 1. Как видно, выведенные нами формулы достато но хорошо отражают ход кривых $\overline{\Delta S}_{изб}$ в зависимости от концентраци Плохое совпадение в случае сурьмы (рис. 3), как и другие несоответств

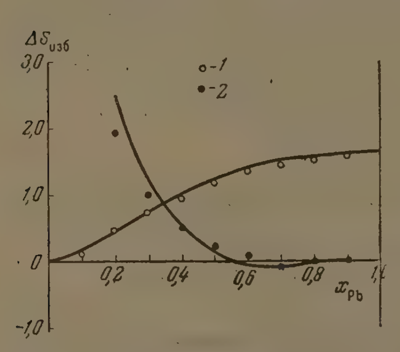


Рис. 1. Система Au—Pb, $T = 873°K$: 1 — экспериментальные значения избыточной энтропии смешения Au; 2 — экспериментальные значения избыточной энтропии смешения Pb. Кривые получены теоретически

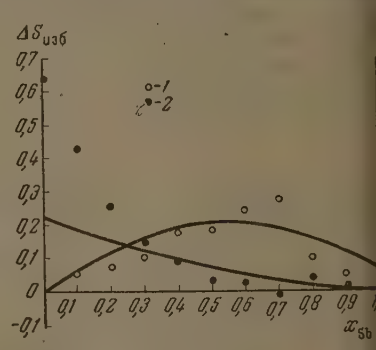


Рис. 2. Система Pb—Sb, $T = 748°K$ 1 — экспериментальные значения избыточной энтропии смешения Pb 2 —экспериментальные значения избыточной энтропии смешения Sb. Кривые получены теоретически

теории с экспериментом, о чем будет сказано ниже, следует отнести за сч неточности выражения отталкивательного компонента в уравнении д потенциала межмолекулярного взаимодействия (8), положенного в осно для вывода формул (22) и (23). Подбор коэффициентов табл.1 осущес лялся при условии сохранения физического смысла констант A и B. Э константы могут быть рассчитаны следующим образом. Легко показа что энтропия испарения жидкости равна

$$\Delta S_{исп} = R \ln \frac{kT \{(A - BV^2) 4N^{2/3}\}^{3/2}}{(kT)^{3/2} V^7};$$

Таблица 2

[Э]нергии диссоциации молекул, рассчитанные из термодинамических данных для жидких металлических систем

[М]олекула	Система	$A^{0}\cdot10^{10}$	$B^{0}\cdot10^{16}$	D, ккал	D, ккал по данным [14]
Pb_2	Pb — Au	8 368	14,01	8,38	14±4,8
Pb_2	Pb — Sb	15 630	22,60	11,76	14±4,8
Sb_2	Pb — Sb	84 710	134,36	76,10	69±8
Zn_2	Zn — Sn	20 684	13,72	3,4	6

[эн]тропию испарения при какой-либо температуре можно вычислить из [да]нных по давлению пара. Зная величину энтропии испарения, найдем [из] (24) величину ($A—BV^2$) для любого чистого компонента. Подставляя [эт]у величину в формулы для коэффи[ци]ентов α, β и γ, найдем все констан[ты] A и B, входящие в уравнения (22) [и] (23). В табл. 2 даны значения кон[ст]ант A^0 и B^0 [см. (17)], а также вы[чи]сленные по уравнению (8) энергии [ди]ссоциации двухатомных молекул. [В] табл. 2 также даны значения энер[ги]и диссоциации, рекомендуемые [Ге]йдоном [14]. Как видно из сопо[ст]авления рассчитанных энергий дис[со]циации и литературных значений, [по]лученные константы A^0 и B^0 в ос[но]вном верно отражают энергетиче[ск]ое взаимодействие молекул в жидких [ме]таллах. Для случая олова в систе[ме] Zn — Sn константы A^0 и B^0 не [бы]ли рассчитаны ввиду того, что нет [да]нных по давлению пара моноатом[но]го олова.

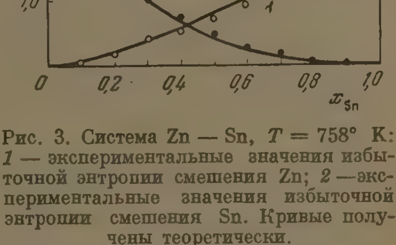


Рис. 3. Система Zn — Sn, $T = 758°$ K: *1* — экспериментальные значения избыточной энтропии смешения Zn; *2* — экспериментальные значения избыточной энтропии смешения Sn. Кривые получены теоретически.

В табл. 3 даны значения A_{12} и B_{12}, [ра]ссчитанные из данных по избыточ[но]й энтропии для различных компо[не]нтов (табл. 3).

Сходимость в значениях A_{12} и B_{12} для одной системы, что следовало ожидать [п]о смыслу формул (22) и (23), плохо выполняется. По-видимому, при более удачном подборе формулы для потенциала взаимодействия (8) следует ожидать лучшего совпадения.

Таблица 3

[К]онстанты формулы Ленард-Джонса для разнородных молекул

[С]истема	Компонент	$A_{12}\cdot10^{10}$	$B_{12}\cdot10^{16}$
[A]u — Pb	Au	2731	6,93
[A]u — Pb	Pb	563,5	6,99
[Pb] — Sb	Pb	5682,5	14,24
[Pb] — Sb	Sb	45495	49,88
[Z]n — Sn	Zn	1245,8	2,54
[Z]n — Sn	Sn	—	—

Исследуя систематически различные системы с каким-либо повторяющимся компонентом, а затем, систематизируя полученные константы A^0 и B^0, можно будет предсказать, по крайней мере, характер кривых термодинамических функций в зависимости от концентрации для сплавов в жидком состоянии, составленных из различных комбинаций уже изучен[н]ых металлов. К неизученным металлам, вероятно, можно будет приме[н]ять какой-либо метод экстраполяции для определения констант A_{12} и B_{12}.

Таким образом изложенный в настоящей статье метод дает некото перспективы для практического определения термодинамических пара ров различных жидких сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Дан последовательный вывод статистической суммы состояний системы взаимодействующих частиц.

2. Полученные результаты применены к теории жидких металличес систем. Показано, что можно практически рассчитать термодинамичес функции раствора, имея в качестве параметра только константы, входя в выражение для потенциала взаимодействия двух молекул.

3. Предложенный метод отличается от известного метода ячеек посл вательностью вывода и возможностью более широкого применения в тео растворов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 6. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Mayer, S. F. Harrison, Journ. Chem. Phys., 6, 87, 1938.
2. Дж. Майер и М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, И Москва, 1952.
3. Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 16, 681, 691, 1946.
4. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физ Гостехиздат, 1949.
5. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A163, 1937.
6. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A165, 1, 1
7. L. G. Kirkword, Chem. Rev., 19, 275, 1936.
8. Z. W. Salsburg, J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 21, 2169, 1
9. Z. W. Salsburg, J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 20, 1958, 1952
10. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. II, стр. 274, М.—Л., 1951.
11. O. J. Kleppa, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3275, 1949.
12. H. Seltz, B. J. De Witt, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 2594, 1939.
13. N. W. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2865, 1923.
14. А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, Мос 1949.

ON THE THEORY OF LIQUIDS

A. M. Evseev (Moscow)

Summary

In the paper a new method is proposed for calculating the statistical sum of stat a liquid. The method is based on the use of a model according to which the potential en of a molecule in the liquid is determined by its position with respect to the cent equilibrium of all the forces acting on the molecule. From this it follows that summa must be made of all the forces for all the molecules in the volume of the liquid with acc made of the molecular distribution in space with respect to the selected conditio center of equilibrium of the forces acting on the given molecule. The pote energy of the system of molecules equals the sum of the potential energies o molecules in the field of the others. The method described has been applied to theory of liquids and metallic alloys for calculating the thermodynamic functions.

ЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИИ РОДАНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Я. И. Турьян

редыдущей работе [1] изучалась поляризация при полярографиро- пиридиновых комплексов никеля. В отношении полярографиче- поведения никеля роданистый фон имеет много общего с пиридино- 3 обеих средах потенциал полуволны $\varphi_{1/2}$ никеля значительно поло- ьнее $\varphi_{1/2}$ в растворах, где присутствуют простые ионы никеля. Оба аходят широкое применение в практической полярографии.

ласно предположению Лингейна и Керлингера [2], в присутствии ида волна никеля близка к обратимой, и $\varphi_{1/2}$ соответствует термоди- ескому значению. Как и в случае пиридинового фона, авторы [2] качественно рассматривают этот вопрос.

алогично предыдущей работе [1], касавшейся пиридиновых раство- настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу количе- о решить вопрос об обратимости волн никеля в роданистом фоне, т. е. ить, является ли концентрационная поляризация единственным видом изации при полярографировании роданистых комплексов никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

бое внимание было обращено на изучение влияния концентрации KCNS на р полярографических волн никеля. При неизменной концентрации никеля = 0,15 — 0,2 *ммоль / л*) концентрация KCNS изменялась в очень широком ле от 0,001 до 5 *M*. При низких концентрациях (до 0,03 *M*), для устранения онного тока к растворам KCNS добавлялся 0,1*M* раствор KNO_3 и в отдельных 1*M* KNO_3.

ктродом сравнения служил нормальный каломельный электрод. Температура ий 25 ± 0,3° C. Кислород удалялся продувкой водородом. Характеристика ира $m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}31$ $мг^{2/3}\, сек^{-1/2}$. Поправка на нестандартность электрода сравне- змерительных приборов, найденная из полярограмм Tl^+ в 1*M* KNO_3, составля- 011 V.

области малых концентраций KCNS (0,002—0,02 *M*) (растворы *M* KNO_3 или 1*M* KNO_3) нами обнаружены три волны никеля (рис. 1). ение волн более четко в 1 *M* KNO_3. По мере увеличения концентра- CNS первая волна (при более положительных потенциалах) возра- а вторая и третья — уменьшались. Третья волна полностью исче- ри концентрации KCNS 0,02—0,03 *M*, а вторая — при концентрации 0,08 — 0,09 *M*. При более высоких концентрациях KCNS, вплоть *M*, наблюдалась только одна волна никеля.

таблице представлены полярографические характеристики никеля симости от концентрации KCNS. Данные для малых концентраций получены в присутствии 0,1 *M* KNO_3. В области наиболее четкого ения волн приводятся полярографические характеристики как пер- лны, так и суммарной. Обратимость процесса электровосстановле- роверялась путем построения графиков $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$. Подобные гра-

Полярографические характеристики никеля при различных концентрациях
Концентрация никеля c_{NiSO_4} = 0,145—0,212 *ммоль/л*

c_{KCNS}, *моль/л*	i_d/c_{Ni} первой волны, $\frac{\mu A}{ммоль/л}$	i_d/c_{Ni} суммарной волны, $\frac{\mu A}{ммоль/л}$	$\varphi_{1/2}$ первой волны, V	$\varphi_{1/2}$ суммарной волны, V	Углов коэффиц $\varphi - \lg \frac{}{i}$
0*		5,11		—1,031	0,06
0,001*		5,15		—0,991	—
0,002*		5,03		—0,931	—
0,004*	2,37	5,05	—0,761		—
0,008*	3,61	5,18	—0,751		—
0,017*	4,23	4,83	—0,741		—
0,034*	4,67	4,86	—0,731		0,04
0,096	5,56		—0,701		0,04
0,189	5,53		—0,696		0,04
0,447	5,53		—0,701		0,04
0,822	5,64		—0,706		0,04
1,02	5,60		—0,711		0,03
1,30	5,59		—0,716		—
1,56	5,32		—0,721		—
1,81	5,46		—0,726		—
2,22	(4,94)		—0,736		0,03
3,11	5,40		—0,746		0,03
3,48	5,33		—0,751		—
3,86	4,87		—0,756		—
4,20	5,24		—0,761		0,03
4,60	4,94		—0,766		—
4,91	4,85		—0,766		0,03

* Добавл. 0,1 *M* KNO_3.

фики для всех концентраций KCNS имели вид прямых. Соответству угловые коэффициенты приведены в таблице. Потенциалы полувол

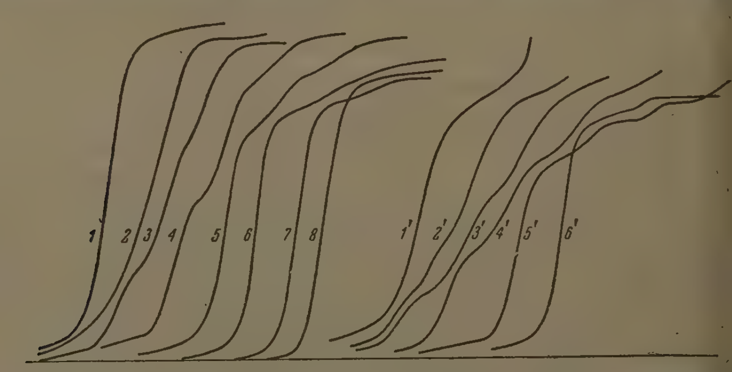


Рис. 1. Полярограммы никеля на фоне 0,1 *M* KNO_3 + KCNS (*1—8*) и 1 *M* KNO_3+ (*1'—6'*): *1, 1'* — $c_{KCNS} = 0$; *2, 2'* — $c_{KCNS} = 1\cdot10^{-3}$ *M*; *3, 3'* — $c_{KCNS} = 2\cdot10^{-3}$ *4, 4'* — $c_{KCNS} = 4\cdot10^{-3}$ *M*; *5, 5'* — $c_{KCNS} = 8\cdot10^{-3}$ *M*; *6, 6'* — $c_{KCNS} = 1{,}7\cdot10^{-2}$ *7* — $c_{KCNS} = 3{,}4\cdot10^{-2}$ *M*; *8* — $c_{KCNS} = 8{,}2\cdot10^{-2}$ *M*

ходились непосредственно из полярограмм. Эти величины хорошо с дали с значениями $\varphi_{1/2}$ из графиков $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ (в пределах ± 0,0

V). Значение $\varphi_{1/2}$ в 1 M KCNS, приведенное в литературе [2], не-
ко отрицательнее нашего (на 0,025 V).
афические зависимости между $\varphi_{1/2}$, угловым коэффициентом прямой

$$\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$$

центрацией KCNS представлены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ак и при малых концентрациях пиридина [1], причиной разделения никеля при малых концентрациях KCNS является замедленность есса образования роданистых комплексов никеля [процессы (I) и поверхности электрода:

$$Ni^{2+} \xrightarrow[III]{2e} Ni\,(Hg)$$

$$\text{I} \downarrow xCNS^-$$

$$[Ni\,(CNS)_x]^{[2-x]+} \xrightarrow[IV]{2e} Ni\,(Hg) = x\,CNS^-$$

$$\text{II} \downarrow yCNS^-$$

$$[Ni\,(CNS)_{x+y}]^{[2-(x+y)]+} \xrightarrow[V]{2e} Ni\,(Hg) + (x+y)\,CNS^-$$

личие от пиридиновых комплексов, когда имеет место образование волн (комплексный ион и простой ион никеля), роданистые растворы зали наличие трех волн. Третья волна (при наиболее отрицательных циалах) соответствует процессу электровосстановления простых никеля * [процесс (III)], о чем свидетельствует близость $\varphi_{1/2}$ третьей ы к $\varphi_{1/2}$ Ni^{2+} на фоне 0,1 M KNO_3. Первая и вторая волны связаны ктровосстановлением роданистых комплексов никеля, первая выз- электровосстановлением лекса с большим коорди- онным числом [процесс (V)], рая — комплекса с меньшим динационным числом [про- (IV)].

увеличением концентрации S скорости процессов (I) и озрастают, что и приводит еличению высоты первой ы и к уменьшению высот й ** и третьей волн. При ентрации KCNS$\geqslant$0,1 M сть процессов (I) и (II) ста- тся настолько большой, что тся только одна (первая) ографическая волна.

1 M KNO_3 разделение волн четко, так как $\varphi_{1/2}$ простого Ni^{2+} (третья волна) в этом оре перемещается на 0,05 V ицательную сторону, а $\varphi_{1/2}$ й волны — на 0,02—0,03 V ложительную сторону.

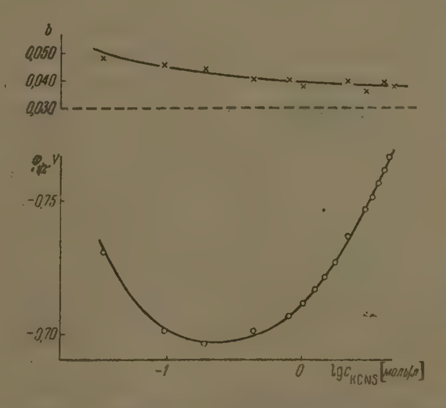


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$ углового коэффициента прямых $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ (b) от логарифма концентрации роданида

о мере увеличения концентрации роданида, вплоть до 1M, угловой фициент прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ уменьшается (рис. 2), что свидетель-

* Имеются в виду гидратированные ионы.

** Вторая волна вначале, при еще большой концентрации простых ионов, несколь- растала (рис. 1, 1 M KNO_3) за счет большего ускорения процесса (I).

ствует об уменьшении электродной поляризации. Однако, в отличие пиридинатов никеля, необратимость электродного процесса полностью исчезает. При $c_{KCNS} > 1M$ угловой коэффициент дальше не уменьшает оставаясь в пределах 0,036—0,039. Одной из причин необратимо электродного процесса при $c_{KCNS} < 1M$ является замедленность обра вания роданистого комплекса никеля. В то же время имеют место и д гие причины торможения электродного процесса, так как при $c_{KCNS} >$ поляризация больше не снижается, а электродный процесс еще в как то мере остается необратимым.

Подобно пиридиновым комплексам никеля, кривая зависимости $\varphi_{1/2}$ концентрации комплексообразователя (роданида) проходит через миним (рис. 2). Сдвиг $\varphi_{1/2}$ в положительную сторону с увеличением c_{KCNS} (левая ве кривой $\varphi_{1/2}$—c_{KCNS}) объясняется уме шением электродной поляриза с ростом c_{KCNS}. Правая ветвь к вой — смещение $\varphi_{1/2}$ в отрицатель сторону с ростом c_{KCNS} — описыв ся уравнением де Форда и Юма хотя, строго говоря, пользоват им в данном случае можно лиш некоторым приближением, поскол электродный процесс не являе полностью обратимым. Тем не мен исходя из этого уравнения мы, в предыдущей работе [1], попытал методом графической экстрапо ции к $c_{CNS^-} = 0$ определить обратимое значение потенциала полуво простого иона никеля $(\varphi_{1/2})_s$. Результаты этого определения представл на рис. 3. $(\varphi_{1/2})_s = -0,693$ V относительно н. к. э. Получив обрати значение $(\varphi_{1/2})_s$ Ni^{2+}, мы вычислили * при помощи уравнения Лингейна величину нормального потенциала никеля, которая оказалась рав $\varphi_M^0 = -0,588$ V. Эта величина близка к значению нормального потен ала, приведенному в литературе [6] ($\varphi_M^0 = 0,563$ V относительно норма ного каломельного электрода.

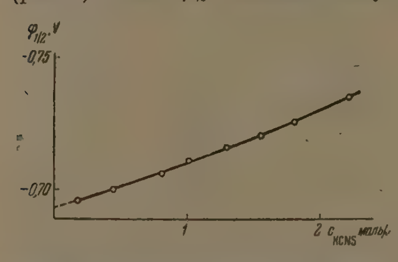


Рис. 3. Графическое определение обратимого значения потенциала полуволны простого иона никеля

ВЫВОДЫ

1. Исследована поляризация при полярографировании роданистых ко лексов никеля в зависимости от концентрации роданида калия.

2. Показано, что при малых концентрациях роданида (0,002—0,02 образуются три волны никеля; первые две (при более положитель потенциалах) соответствуют электровосстановлению роданистых комп сов никеля, а третья — электровосстановлению простых (гидратирован ионов никеля.

3. С увеличением c_{KCNS} первая волна возрастала, а вторая и тр уменьшались, и при $c_{KCNS} \geqslant 0,1M$ наблюдалась только одна (пер полярографическая волна никеля.

4. Причиной появления трех волн при малых концентрациях родан является замедленность процесса образования роданистых комплек никеля у поверхности электрода.

5. Кривая $\varphi_{1/2}$ — c_{KCNS} проходит через минимум. Смещение $\varphi_{1/2}$ в по жительную сторону с ростом c_{KCNS} объясняется уменьшением электрод поляризации, частично связанной с замедленностью процесса образова роданистых комплексов никеля. Сдвиг $\varphi_{1/2}$ в отрицательную сторону с рос c_{KCNS} характерен для обратимых процессов, хотя в данном случае в какой-то мере процесс необратим.

---

* При расчете сделано допущение, что $E_s = 0$ и $f_{нас} = 1$ $c_{нас} = 3,24 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*.

5. Путем экстраполяции правой ветви кривой $\varphi_{1/2} - c_{KCNS}$ к значению $_{S} = 0$ найдена обратимая величина потенциала полуволны простого а никеля и из нее — нормальный потенциал никеля. Последний по чине близок к значению, приведенному в литературе.

Кишиневский государственный университет

Поступила 3. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. И. Турьян и Г. Ф. Серова, Журн. физ. химии, 31, 2200, 1957.
. J. Lingane. H. Kerlinger, Ind. a. Eng.Chem. Anal. Ed., 13, 77, 1941.
. D. De Ford a. D. N. Hume, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5321, 1951..
. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.
. Palmaer, Zs. Elektrochem., 36, 70, 1932.
Справочник химика, Госхимиздат, т. III, стр. 555, 1952.

римечание при корректуре. После написания статьи нам стала известна работа ка (Reports Radiation Chem. Research inst., Tokyo Univ., 5, 38, 1950), кото наблюдал в растворе $KCNS + KNO_3$+0,005% желатины при низких концен ях KCNS только две волны никеля. Специальными опытами мы установили, отсутствие трех волн в опытах Танака является результатом добавленной жела . Наблюдавшееся нами прохождение $\varphi_{1/2}$ через минимум, а также положение ми ма согласуются с данными Танака. Результаты Танака, полученные в растворе S+KCl, нельзя сравнивать с нашими, так как в указанном растворе не исклю комплексообразование Ni^{2+} также с Cl^--ионами

A STUDY OF POLARIZATION IN THE POLAROGRAPHY OF THIOCYANATE COMPLEXES OF NICKEL

***Ya. I. Tur'yan** (Kishinev)*

Summary

The polarization in the polarography of thiocyanate complexes of nickel has been tigated in relation to the concentration of potassium thiocyanate. It was shown at small thiocyanate concentrations (0.002 — 0.02*M*) three nickel waves are formed, irst two (at more positive potentials) corresponding to the electroreduction of the yanate complexes of nickel, whereas the third corresponds to the electroreduction of le (hydrated) nickel ions. With increasing c_{KCNS} the first wave increases, whereas the d and third diminish and at $C_{KCNS} \geq 0.1$ *M* only a single (the first) wave is apparent. The cause for the appearance of three waves at low thiocyanate concentrations is low rate of formation of the thiocyanate complexes of nickel at the electrode surface. The curve $\varphi_{1/2} - c_{KCNS}$ passes through a minimum. The shift of $\varphi_{1/2}$ to the positive with ase in c_{KCNS} is explained by a decrease in the electrode polarization associated with low rate of formation of the nickel thiocyanate complexes. The shift of $\varphi_{1/2}$ to the ne e with increase in c_{KCNS} is characteristic of reversible processes, although in the nt case to a certain extent the process is still irreversible.

By extrapolating the right-handed branch of the curve $\varphi_{1/2} - c_{KCNS}$ to $c_{KCNS} = 0$ the for the reversible half wave potential for the simple nickel ion has been obtained rom this, the normal potential for nickel. The magnitude of the latter is close to ted values.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ НА ПЛАТИНЕ

О МЕХАНИКЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Электроокисление органических соединений является наименее изуч ной областью электрохимии. Благодаря сложности анодных процесс их механизм твердо не установлен даже для простейших реакций. Т до настоящего времени еще не создана теория перенапряжения при вы лении кислорода. Очевидно, вскрытие истинного механизма электроокис ния требует изучения промежуточных стадий процесса с применени разнообразных современных методик.

В последние годы одним из нас был разработан ряд электрохимичес методов, позволяющих получить новые данные о характере отдельных с дий электрохимического процесса и показана их эффективность [В связи с этим была поставлена задача изучения механизма электроок ления различных спиртов и альдегидов с применением указанных метод

В настоящей работе приводятся материалы по электроокислению э лового спирта на платинированной платине в кислых растворах. Про электроокисления этилового спирта исследовался неоднократно [однако механизм его до настоящего времени однозначно не установл

Адсорбция этилового спирта. Как известно, этило спирт хорошо адсорбируется на самых различных металлах. Изуче его адсорбции на ртути электрокапиллярным методом показало, что адс бируемость этилового спирта увеличивается по мере увеличения его к центрации. Максимум электрокапиллярной кривой смещается в поло тельную сторону и тем больше, чем больше концентрация спирта. Т для концентрации 9 *моль/л* смещение максимума достигает значения 0,1 При адсорбции молекулы спирта ориентируются положительным кон диполя (группой C_2H_5) в поверхности.

Адсорбция этилового спирта на платине изучалась нами следую образом:

Большой платинированный электрод поляризовался до потенциола 0,5V при к ром на поверхности электрода отсутствуют адсорбированные газы. Затем в ячейку в дился этиловый спирт, и по смещении потенциала электрода изучался процесс адс пии. После достижения предела адсорбции, характеризовававшегося установление стоянного потенциала, раствор сливался в токе азота, электрод промывался и в том растворе 0,1 *N* серной кислоты снималась анодная кривая заряжения.

Указанная кривая представлена на рис. 1.

Сравнение кривых *1* и *2* показывают, что электроокисление этило спирта, находящегося лишь в адсорбированном состоянии, начинается потенциале +0,45 V, т. е. в условиях, когда на электроде еще отсутст адсорбированный кислород. Наблюдаемая задержка заканчивается потенциале +0,55 V, при этом имеет место электроокисление спирт ацетальдегида, поскольку, как нами будет показано ниже, электроок ние последнего протекает при более анодном потенциале.

По количеству электричества, затрачиваемого на электроокисл спирта, можно рассчитать количество адсорбированных молекул пос него. Расчет показывает, что в данных условиях спирт покрывает 9 поверхности.

равнение водородных участков (до потенциала +0,35 V) кривых 2 рис. 1 показывает, что адсорбция спирта и водорода в значительной происходит на одних и тех же центрах, так как в присутствии спирта чество адсорбированного водорода уменьшается на 40%. По-видимому, т вытесняет водород с цент- платины с относительно м значением адсорбцион- потенциала.

Одновременно наблюдается ьшение скорости ионизации рбированного водорода и ости разряда ионов гидро- ия*.

Сравнение количества элек- ества, затрачиваемого на нение потенциала от +0,55 V чала выделения молекуляр- кислорода в присутствии рбированного спирта и в его тствие, приводит к выводу, четыре кулона затрачены кисление образовавшегося альдегида в уксусную кисло- Задержки на кривой заря- ия, соответствующей этому процессу не наблюдается. По-видимому, реакция протекает с малой скоростью и имеет место во всем интервале нциалов, начиная от 0,7 V до начала выделения кислорода.

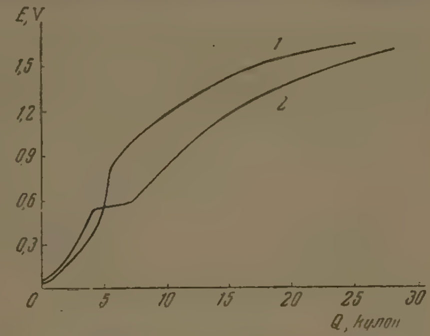
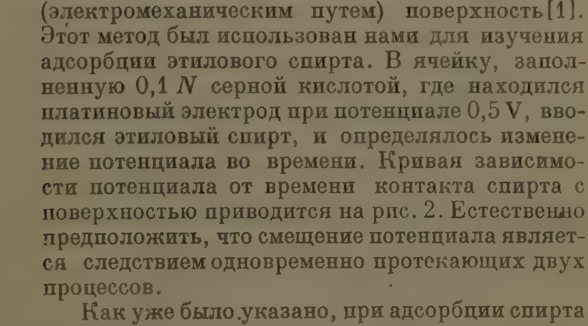
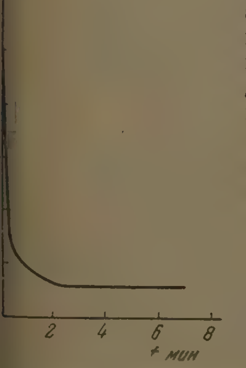


Рис. 1. Кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества в 0,1 N H_2SO_4: *1* — заряжение электрода в отсутствие адсорбированного спирта; *2* — заряжение электрода в присутствии адсорбированного спирта

В одной из предыдущих работ одним из нас был предложен метод изуче- адсорбируемости, характера адсорбции и ее скорости по изменению по- иала платины при введении органического вещества на дегазированную (электромеханическим путем) поверхность [1]. Этот метод был использован нами для изучения адсорбции этилового спирта. В ячейку, заполненную 0,1 N серной кислотой, где находился платиновый электрод при потенциале 0,5 V, вводился этиловый спирт, и определялось изменение потенциала во времени. Кривая зависимости потенциала от времени контакта спирта с поверхностью приводится на рис. 2. Естественно предположить, что смещение потенциала является следствием одновременно протекающих двух процессов.





. 2. Кривая зависимости енциала от времени кон- та этилового спирта с де- ированной поверхностью платины

Как уже было указано, при адсорбции спирта на ртути, его молекулы ориентируются положительными концом диполя к поверхности, что должно привести к смещению потенциала в положительную сторону (на 0,15 V).

С другой стороны, при адсорбции спирта должна уменьшаться емкость двойного электрического слоя, и так как в кислых растворах при данном потенциале (0,5 V) поверхность платины заряжена положительно, потенциал дол- также возрастать. Однако, как это следует из рис. 2, при ении этилового спирта наблюдается резкое изменение потенциала ицательную сторону, что указывает на наличие третьего эффекта, рый, по нашему мнению, заключается в электронном взаимодействии

* Эти данные взяты из дипломной работы студентки МГУ Т. М. Козловской.

между молекулами спирта и металлом. Это взаимодействие сводится к
реходу электронов от молекул спирта к электроду, в результате
последний заряжается отрицательно, а адсорбированные молекулы сп
та превращаются в положительные молекулярные ионы. Скорость э
процесса оказывается значительной, так как основное падение потенц
наблюдается лишь в течение первой минуты.

Электроокисление этилового спирта. Элек
окисление проводилось путем анодной поляризации платинирова
платины в растворе серной кислоты, содержащей этиловый сп
Поляризационные кривые, хара
ризующие зависимость между си
тока и соответствующим значен
потенциала, показывают, что элек
окисление этилового спирта начи
ся уже при потенциале +0,4 V, т
в условиях, когда на поверхност
сутствует адсорбированный кисло
Поляризационные кривые изобр
ны на рис. 3*.

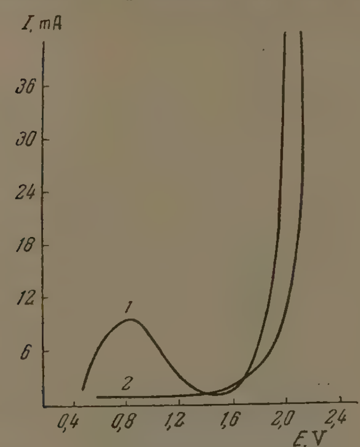


Рис. 3. Поляризационные кривые в 1*N* H_2SO_4: *1*—CH_3CH_2OH 7·10^{-2} *моль/л*; *2* — CH_3CHO 7 · 10^{-2} *моль/л*

Как видно из рис. 3 (кривая
с увеличением потенциала сила т
а следовательно, и скорость элек
окисления возрастают, достигая
ксимального значения при потенц
+0,9V, после чего имеет место спа
лы тока, достигающий своего пред
ного значения при потенциале 1
Скорость реакции, в конечном с
уменьшается в 10 раз. При д
нейшем увеличении потенциала
рость реакции вновь возрастае
после достижения потенциала в 2 V наблюдается выделением молеку
ного кислорода. Перенапряжение этого процесса в присутствии сп
увеличивается на 0,28 V. Электроокисление этилового спирта на пла
является сложной реакцией с рядом промежуточных стадий. Осно
схема может быть представлена следующим образом:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CO_2 + C_2H_6.$$

Вскрытие истинного механизма такого процесса, как правило, невозм
без предварительного изучения отдельных его стадий.

Нами установлено, что в зоне потенциалов до начала выделения к
рода электроокисление уксусной кислоты на платине не происходит.
следует из сопоставления кривых заряжения, снятых в отсутствие ук
ной кислоты и в ее присутствии в растворе, которые оказываются иде
ными.

Электроокисление ацетальдегида, как это видно из рис. 3, прот
с очень малой скоростью и практически не зависит от потенциала. Л
при достижении его значения в 1,5 V наблюдается ускорение проц

По нашему мнению, электроокисление этилового спирта до ацета
гида в кислых растворах протекает по электронно-радикальному механ
согласно схеме:

$$CH_3CH_2OH - \bar{e} \rightarrow CH_3CH_2OH^+;$$
$$CH_3CH_2OH^+ + H_2O \rightarrow CH_3CH_2O + H_3O^+;$$
$$CH_3CH_2O + \bar{e} \rightarrow CH_3CH_2O^+;$$
$$CH_3CH_2O^+ + H_2O \rightarrow CH_3CHO + H_3O^+.$$

* Кривые рис. 3 снимались с платинового электрода видимой поверхн
в 2,0 *см*².

-видимому, вторая и четвертая стадии практически не зависят от потенала и протекают быстро, а лимитирующий стадией процесса является рыв первого электрона от молекулы спирта. Если это так, то скорость реции (I) должна зависеть от потенциала. Уравнение скорости будет выкаться следующей формулой:

$$I = k' [CH_3CH_2OH]_s e^{\alpha FE/RT}, \quad (1)$$

$[CH_3CH_2OH]_s$ — концентрация спирта на поверхности. Отсюда, решая авнение относительно E, полагая $\alpha = 0{,}5$ и подставляя значения соетствующих величин, приходим к следующему выражению:

$$E = k + 0{,}115 \lg I — 0{,}116 \lg [CH_3CH_2OH]_s. \quad (2)$$

При большой концентрации спирта третий член уравнения можно тать постоянным, и тогда формула имет вид:

$$E = K + 0{,}116 \lg I, \quad (3)$$

. при изменении силы тока в 10 раз енение потенциала должно соответовать 0,116 V. В начальной стадии ктролиза при изменении силы тока одного до 10 mA, как показали ерения, изменение потенциала но 0,120 V, что делает верорыми применимость приведенной форлы, а следовательно, и справедлить утверждения об электронном мекизме электроокисления спирта. При ьнейшем увеличении силы тока имеет то большая поляризуемость электа, и этот эффект непрерывно увелиается по мере возрастания силы то-Например, при изменении силы а от 4 до 40 mA изменение потенциасоставляет уже 0,23 V.

Рис. 4. Поляризационные кривые в 1N H_2SO_4: *1* — CH_3CH_2OH 7 · 10⁻² *мол/л*; *2* — CH_3CHO 7 · 10⁻² *мол/л*; *3* — $CH_3CH_2OH + CH_3CHO$ (1 : 1); *4* — CH_3CH_2OH 9 *мол/л*.

Согласно уравнению (2), это явние указывает на уменьшение поверхтной концентрации этилового спирта за счет образующегося ацетальида. Таким образом, если уравнение (2) применимо, зависимость между енциалом и силой тока (скоростью реакции) должна выражаться кривой, ходящей через максимум, что и наблюдается на опыте (рис. 3).

На восходящей ветви поляризационной кривой отражено преимущестное влияние энергии активации ионизации молекул спирта, а на нисходей — преимущественное влияние уменьшения концентрации адсорбианного спирта. Если это так, то можно ожидать значительного уменьшия скорости процесса при введении в систему ацетальдегида, который, яясь менее реакционноспособным, чем спирт, в то же время частично есняет молекулы спирта с поверхности.

Как следует из рис. 4, это предположение оправдывается.

При введении в систему ацетальдегида в равной концентрации со ртом электроокисление последнего, по-видимому, не имеет места, так поляризационная кривая в этом случае идентична с кривой для чистого тальдегида.

С другой стороны, увеличение концентрации спирта должно привести езкому возрастанию скорости реакции и смещению потенциала влево одную сторону. Это предположение также оправдывается. При концен-

трации спирта 9 *моль/л* скорость реакции увеличивается в 5 раз, и потенциа спада смещается в анодную сторону на 0,1 V (рис. 4). Это обстоятельств не может быть объяснено увеличением диффузии и скорости адсорбци спирта. Значительное увеличение концентрации спирта не изменяет п тенциала начала электроокисления, и на поляризационной кривой н появляется площадка диффузионного тока.

Интересно отметить, что при относительно малой начальной конце трации спирта ($7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*) спад силы тока при потенциале 1,3 V пр водит к значению последней, совпадающей с силой тока, наблюдаем при электроокислении чистого ацетальдегида (см. кривые *1* и *3* рис. 4 Это обстоятельство указывает на то, что в данных условиях (при поте циале свыше 1, 3 V) будет получаться уксусная кислота, причем лимит рующей стадией суммарного процесса является электроокислен альдегида.

В концентрированных растворах спирта максимальный спад то в несколько раз превышает значение, наблюдаемое при электроокислени ацетальдегида, т. е. имеет мес одновременное получение (с п реходом в раствор) как ацетал дегида, так и уксусной кисл ты, однако ацетальдегида дол но образовываться в нескольк раз больше.

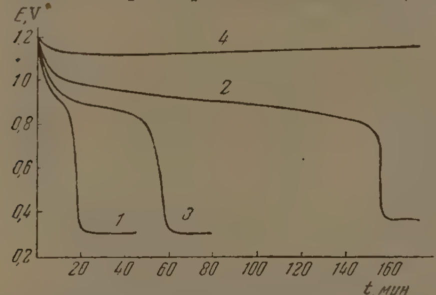


Рис. 5. Кривые зависимости потенциала от времени контакта органического компонента реакции в окисленной поверхностью платины: *1* — CH_3OH; *2* — CH_3CH_2OH; *3* — CH_3CHO; *4* — CH_3COOH.

При потенциале 1,9 V кр вые *3* и *4* (рис. 5) пересекаю ся, а следовательно, при эт потенциале и в дальнейшем б дет образовываться исключ тельно уксусная кислота. Т ким образом результаты эк перимента приводят к в воду, что при обсуждени механизма и скорости электр ного процесса, наряду с потенциалом, необходимо учитывать соотношен адсорбируемости и реакционной способности исходного и промежуточно продуктов. Принципиального различия между платинированной и гладк платиной не установлено. Применение платинированного электрода пр водит лишь к уменьшению истинной плотности тока, что позволяет с значительной скоростью проводить электродный процесс при меньш значениях потенциала. В данном случае это благоприятствует получени ацетальдегида.

Окисление этилового спирта. По мнению некотор авторов [3, 4], электроокисление спирта протекает путем непосредственно его взаимодействия с адсорбированным кислородом или кислородны соединениями, и роль электрохимической (электронной) стадии сводит лишь к получению их на платине. Малая вероятность этого предположен прежде всего следует из установленного нами факта мгновенного спа потенциала при размыкании поляризующего тока в различных част поляризационных кривых. Падение потенциала происходило до значен +0,35 V, что указывает на отсутствие на электроде адсорбирован кислорода и тем более кислородных соединений, при протекании проц са электроокисления спирта. В связи с этим нами специально исследо лось взаимодействие этилового спирта, а также ацетальдегида и уксус кислоты с адсорбированным кислородом по следующей методике.

Электрод насыщался кислородом, после чего растворенный в жидко кислород удалялся путем длительного пропускания азота через систе Затем, в ячейку вводился этиловый спирт и по изменению потенциала оп

елялась скорость его взаимодействия с адсорбированным кислородом*. езультаты опытов отражены на рис. 5, где по оси абсцисс отложено время онтакта спирта с поверхностью электрода.

Как видно из рисунка, этиловый спирт реагирует с адсорбированным ислородом очень медленно. Весь кислород снимается с поверхности плаины спиртом спустя лишь 2,5 часа после начала опыта.

Отсюда следует, что если бы лимитирующей стадией процесса электроисления спирта являлась реакция между адсорбированным кислородом спиртом, то кислород накапливался бы на поверхности платины в значиельных количествах, а потому при размыкании поляризующего тока спад отенциала проходил бы медленно, примерно по кривой *2* рис. 5. На том же исунке изображена кривая, характеризующая скорость окисления цетальдегида адсорбированным кислородом. Скорость окисления ацетальегида оказывается в несколько раз больше скорости окисления этилового пирта, в то время как электроокисление ацетальдегида протекает в несколько раз медленнее. Это обстоятельство несовместимо с предположением б электроокислении спирта поверхностными окислами.

Выше указывалось, что начало электроокисления спирта имеет место ри потенциале +0,4 V, когда еще отсутствует адсорбированный кислород, то предопределяет невозможность электроокисления спирта адсорбированным кислородом. Окисление платины в отсутствие спирта наступает ри потенциале свыше +0,7 V, в присутствии спирта, очевидно, этот проесс должен иметь место при еще более анодном потенциале.

Скорость «разряда» молекул воды уменьшается как за счет их вытесненя с поверхности молекулами спирта (экранировка поверхности), так и счет уменьшения энергии связи адсорбированного кислорода.

Действительно, добавочное перенапряжение при выделении кислорода присутствии спирта, как выше указывалось, достигает значение +0,28 V.

Таким образом только при сильно анодных потенциалах, предшествуюих выделению кислорода, на поверхности электрода образуется адсорбированный кислород, так как при размыкании поляризующего тока при отенциале свыше 2 V, действительно, наблюдается медленное изменение отенциала. Электроокисление этилового спирта в кислых растворах по хеме:

$$C_2H_5OH + 2Pt \rightarrow 2Pt(H)_{адс} + CH_3CHO,$$
$$2Pt(H)_{адс} - 2\bar{e} + 2H_2O \rightarrow 2Pt + 2H_3O^+, \qquad (II)$$

е. путем дегидрирования, маловероятно, так как при этом реакия должна протекать при потенциалах, указывающих на наличие водоода на поверхность платины.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс электроокисления этилового спирта на платинированной платине в кислой среде.
2. Показано, что поляризационная кривая проходит через максимум, ричем потенциал начала спада тока зависит от концентрации спирта для концентрации 9 *моль/л* равняется 1 V.
3. Высказано мнение, что электроокисление этилового спирта до ацеальдегида на платине в кислой среде протекает по электронно-радикальому механизму согласно схеме (I).
4. Спад тока, т. е. уменьшение суммарной скорости электроокисления, бусловлен уменьшением поверхностной концентрации этилового спирта счет образующегося ацетальдегида.
5. При употреблении платинированной платины в случае большой онцентрации этилового спирта в зоне потенциала до +0,65 V должен

* Поскольку кислород является электромоторно активным газом, его удаление поверхности должно сопровождаться смещением потенциала в сторону более отрицательных значений.

получаться только ацетальдегид; при более анодном потенциале одновр- менно образуются ацетальдегид и уксусная кислота, и, наконец, при зн- чении потенциала свыше 1,9 V создаются условия для получения чисто уксусной кислоты.

6. Установлено, что участие адсорбированного кислорода или повер- ностных окислов платины в процессе электроокисления спирта если имеет место, то только в зоне далекого перенапряжения.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 195
2. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Перевод под редакци В. В. Стендера, Химтеоретиздат, 1937.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 119 1953.
4. К. П. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 116 1953.

THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS AND ALDEHYDES ON PLATINUM. ON THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATIO OF ETHYL ALCOHOL

G. A. Bogdanovskiĭ and *A. I. Shlygin* (*Moscow*)

Summary

This study is devoted to investigating the mechanism of the electrooxidation of eth alcohol on platinum. It was shown that the reaction proceeds according to an electron and radical mechanism without the participation of adsorbed oxygen or surface compoun of oxygen and platinum. The existence of a drop in current strength in the process d to a blocking of the surface by the aldehyde formed, was established.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

IV. ВЯЗКОСТЬ

Л. П. Филиппов

ображения, изложенные в предыдущих статьях, применим к вопросу зкости жидкостей.

работе [1] мы исследовали температурную зависимость вязкости инии насыщения в форме связи симплексов:

$$\eta / \eta^* = f(\tau), \tag{1}$$

$=T/T_{\text{кр}}$ — приведенная температура, а η^* — значение вязкости при 0,6. Было установлено, что семейство кривых (1) является однопара- ическим, т. е. что

$$f(\tau) = \Phi(\tau, C), \tag{2}$$

— универсальная функция. При этом параметр C оказался коррели- щим с определяющим критерием, A — характеристикой подобия $p—V—T$ ошений.

ак мы отмечали ранее [1, 2], наиболее удобными для практического льзования являются соотношения между полидромными апараметри- ими критериями, т. е. безразмерными комбинациями, не содержащими ктеристических параметров. Для вязкости, в частности, наибольший рес представляют соотношения вида

$$L = f(K), \tag{3}$$

$$L = \frac{\eta M^{1/6}}{\rho^{2/3} T^{1/6}}, \tag{4}$$

$$K = \frac{T\rho}{pM}, \tag{5}$$

молекулярный вес, ρ — плотность, p — давление насыщенных па-

етальное изучение соотношения (3), проведенное на довольно обшир- экспериментальном материале, относящемся к широкому диапазону ератур (главным образом на основе работы [3]), позволило нам прийти едующим выводам:

емейство кривых (3) является однопараметрическим

$$L = \Phi(K, B). \tag{6}$$

становление параметра B, каждое значение которого фиксирует деленную кривую $L = L_B(K)$ рассматриваемого семейства, может быть лнено различными способами, лишь бы связь между определяемым кривой семейства была взаимно однозначной. Одним из наиболее тых методов определения B является способ характеризовать инди- альность кривых семейства заданием значения ординаты при какой- фиксированной абсциссе. Мы, в частности, определяем B как $\lg L$ $K = 0{,}01$ (при вычислениях мы берем η в пуазах $\cdot\, 10^{-5}$, p в *мм* рт. ρ в *г/см*^{3}).

Величина параметра B не зависит от значения определяющего кри рия A. Так, для ряда неразветвленных предельных углеводородов име для пентана $B = 1,665$, для нонана 1,649, ундекана 1,656, гептадека 1,660, т. е. величина B практически постоянна, в то время как A изменя ся почти в шесть раз (см. [1]). Далее для таких веществ, как кислород, арг бром, имеющих сравнительно большие величины A, B также мало от чается от величины 1,6. В то же время для отдельных веществ с прибли тельно одинаковыми значениями A величины B могут заметно отличать как это имеет место, например, для разных изомеров насыщенных угле дородов.

Таблица

lg K	B					
	1,55 0	1,600	1,650	1,700	1,750	1,800
$\bar{1}$,500	1,91 (3)	1,96 (6)	2,01 (9)	2,07 (2)	2,13 (0)	2,20 (
$\bar{1}$,000	1,79 (7)	1,84 (9)	1,90 (2)	1,95 (5)	2,01 (2)	2,07 (
$\bar{2}$,500	1,678	1,729	1,781	1,833	1,886	1,946
$\bar{2}$,000	1,550	1,600	1,650	1,700	1,750	1,800
$\bar{3}$,500	1,406	1,455	1,503	1,550	1,596	1,636
$\bar{3}$,000	1,238	1,283	1,329	1,371	1,411	1,443
$\bar{4}$,500	1,041	1,085	1,126	1,163	1,192	1,218
$\bar{4}$,300	0,95 (0)	0,99 (3)	1,03 (4)	1,06 (7)	1,09 (4)	1,11 (
$\bar{4}$,200	0,90 (5)	0,94 (5)	0,98 (7)	1,01 (9)	1,04 (4)	1,06 (
$\bar{4}$,100	0,85 (8)	0,90 (0)	0,93 (9)	0,97 (0)	0,99 (4)	1,01 (
$\bar{4}$,000	0,81 (8)	0,85 (0)	0,88 (7)	0,91 (7)	0,94 (0)	0,96 (

Для подавляющего большинства веществ определяющий крите B лежит в довольно узких пределах от 1,55 до 1,8. Аномально больш величиной B обладает циклогек (1,92). Неудовлетворяет соотношен (6) бензол. На аномальность тем ратурной зависимости его вязко обращалось внимание и ранее [1,3

Таблица 2

t,°C	1-й метод расчета *	2-й метод расчета **	Опыт [3]
40	202	203	202
60	165	165	165
80	138	139	136
100	114	115	113
120	93,(4)	95,(9)	93,(7)
140	79,(2)	80,(9)	79,(1)

Исходные данные:
* $t_{кип} = 36,1°$ $p_0° = 183,5$; *мм*; $\rho_{20°} = 0,628$; $\eta_{20°} = 244$.
** $t_{кип} = 36,1°$ $\rho_{0°} = 0,6454$; $\rho_{30°} = 0,6165$; $\eta_{20°} = 244$.

Оставаясь в рамках чисто фе менологической концепции, мы зде как и в предыдущих частях раб не затрагиваем большого и пр ципиально важного вопроса о соот ствии получаемых макроскопичес характеристик с микроскопическ параметрами. Точно так же мы н не обсуждаем здесь вопроса о п менимости исследуемых соотноше к ассоциированным жидкостям. Эт вопросу будет посвящена специа ная работа.

Для возможности практического использования соотношение представлено нами в форме таблицы (табл. 1) в переменных

$$\mathrm{n}\, L = f(\ln K, B). \quad (7$$

При составлении таблицы были использованы данные для вязкости 2 веществ, главным образом по работам [3] и [6].

Знание явного вида зависимости (6) позволяет решать задачу об о делении температурной зависимости вязкости в области вплоть до кр

кой, если известны значение вязкости при одной температуре и температурная зависимость плотности и давления насыщенных паров. Так эти две последние температурные зависимости также могут быть вычислены на основании результатов [4], то для вычисления вязкости высоких температурах все исходные данные могут быть взяты низкотемпературными.

В соответствии с методами расчета, изложенными в [4], получаем два метода расчета вязкости: 1) по значениям η_{t_1}, ρ_{t_2}, $t_{кип}$ и p_{t_3} (t_1, t_2 и $t_3 < t_{кип}$); по значениям η_{t_1}, ρ_{t_2}, ρ_{t_3}, $t_{кип}$ (t_1, t_2, $t_3 < t_{кип}$). Последовательность расчетов в обоих методах такова: 1) нахождение при помощи таблиц, приведенных в [4] величин ρ и p при требуемых для расчета температурах и t_1; 2) вычисление величин K при тех же температурах; 3) определение величины L_{t_1} по η_{t_1} и полученным ρ_{t_1} и p_{t_1}; 4) нахождение величины по K_{t_1}, L_{t_1} при помощи табл. 1; 5) расчет величин L для требуемых температур при помощи той же таблицы; 6) вычисление вязкости по полученным L. В качестве примера приводим результаты расчета вязкости гептана, выполненные обоими методами (табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. Соображения, изложенные в первой статье применены к исследованию вопроса о вязкости нормальных жидкостей по линии насыщения.
2. Использование результатов [2, 4] позволяет предложить два метода вычисления температурной зависимости вязкости, пригодных вплоть до критической точки. В первом методе исходными данными являются: температура кипения и по одному значению давления насыщенных паров, плотности и вязкости при меньших температурах. Во втором методе для расчета требуются, кроме температуры кипения, два значения плотности и одно значение вязкости при меньших температурах.

Московский государственный
университет им М. В. Ломоносова

Поступила
17. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Филиппов, Вестник Моск. ун-та, 1956.
2. Л. П. Филиппов, Журн. физ. химии, 31, 582, 1957.
3. К. Халилов, Диссертация, МГУ, 1956.
4. Л. П. Филиппов, Журн. физ. химии, 31, 1136, 1999, 1957.
5. Andrade, Phil. Mag. 17, 698, 1934.
6. A. K. Doolittle, R. H. Peterson, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 2145, 1951.

THE USE OF THE SIMILARITY PRINCIPLE IN CHARACTERIZING THE PROPERTIES OF LIQUIDS

IV. VISCOSITY

L. P. Filippov (Moscow)

Summary

Based on the results of the previous parts of this study and an examination of experimental data, two methods of calculating viscosity at high temperatures have been proposed.

For the first method a knowledge is required of the boiling point and one value severally for the saturated vapor pressure, the density and the viscosity at lower temperatures. For the calculation according to the second method besides the boiling point two values for the density and one for the viscosity at lower temperatures are required. The calculated results are in accord with experiment.

О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ КАДМИЯ И АМАЛЬГАМЫ КАДМИЯ В РАСТВОРЕ КИСЛОТ

В. И. Кравцов и И. С. Логинова

На металлах, растворяющихся в кислотах, наряду с катодным процессом разряда ионов водорода и анодным процессом ионизации металла, возможно протекание катодного процесса разряда ионов рассматриваемого металла и анодного процесса ионизации водорода. Различные случаи соотношений между величинами скоростей четырех указанных электродных процессов были рассмотрены А. Н. Фрумкиным [1].

Если скорости катодного и анодного процессов, протекающих с участием ионов металла, значительно превосходят скорости соответствующих процессов, протекающих с участием ионов водорода, то растворение металлов идет при практически равновесном потенциале металла. В работах А. Н. Фрумкина [2], Гаммета и Лорха [3], З. А. Иофа с сотрудниками [4,5] было показано, что саморастворение амальгам щелочных и щелочно-земельных металлов в кислых и щелочных растворах идет при практически равновесных потенциалах соответствующих амальгам. Практическая равновесность потенциала свинца, растворяющегося в кислотах, была установлена в работе З. А. Иофа [6].

Я. В. Дурдин и С. А. Николаева [7] показали, что закономерности, наблюдаемые при саморастворении кадмия и амальгамы кадмия в растворах кислот, могут быть наиболее просто объяснены, если принять, что растворение указанных электродов идет при практически равновесных потенциалах. К противоположному выводу пришли Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева [8], согласно которым саморастворение кадмия в растворах серной и соляной кислот идет при практически неравновесных потенциалах, аналогично тому, как это наблюдается в случае металлов группы железа.

Важнейшим критерием при оценке степени равновесности электродных потенциалов является зависимость последних от активности (концентрации) потенциал-определяющих ионов в растворе. В настоящей работе было проведено исследование зависимости потенциалов кадмиевого и амальгамированного кадмиевого электродов от концентрации сульфата кадмия в растворах серной кислоты.

Растворы готовились из дважды перегнанной серной кислоты и дважды перегнанной воды; кадмий и ртуть подвергались фракционированной перегонке в вакууме; сульфат кадмия очищался обычными химическими методами. По данным спектрального анализа, содержание примесей в кадмии и сульфате кадмия составляло менее тысячной доли процента каждой. Опыты были проведены при температуре $25 \pm 0{,}1^\circ$ С.

На рис. 1 приведены результаты, полученные на кадмиевом электроде в 1 N H_2SO_4 в двух опытах, отличавшихся друг от друга различным временем предварительного саморастворения электродов: кривая *1* снималась после 2 час. саморастворения кадмия в растворе 1 N H_2SO_4, кривая *2* — после 20 час. саморастворения.

Из рис. 1 видно, что при значительных концентрациях добавок $CdSO_4$, начиная с $c_{CdSO_4} = 0{,}01$ N, между потенциалом электрода и логарифмом концентрации сульфата кадмия в растворе наблюдается линейная зависимость. Угловой коэффициент прямой $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$, приведенной на рис. 1, равен 0,0295 V, т. е. совпадает с теоретическим значением коэффициента $2{,}3\,RT/2F$ (для $t = 25^\circ$С). Если принять концентрацию ионов кадмия в растворе H_2SO_4 равной их стехиометрической концентрации, то линейная зависимость φ от $\lg c_{CdSO_4}$, наблюдаемая при достаточных концентрациях $CdSO_4$, возможна лишь при постоянстве коэффициента активности ионов кадмия в исследуемом растворе H_2SO_4. Последнее обстоятельство обуславливалось в наших опытах тем, что концентрации вводимых добавок $CdSO_4$ были обычно, по крайней мере, на порядок меньше концентрации исследуемой кислоты.

тклонения кривых φ—lg c_{CdSO_4} от прямолинейного хода при неболь-
концентрациях добавок $CdSO_4$, вообще говоря, могут быть связаны с
новесностью потенциала кадмиевого электрода при небольших кон-
рациях ионов кадмия в растворе. Однако может быть дано более прос-
бъяснение указанных отклонений от теоретической зависимости, если
ь, что у поверхности растворяющегося кадмия концентрация его

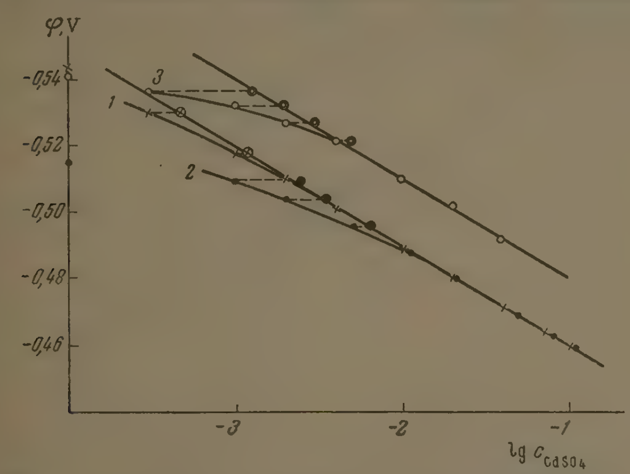


Рис. 1. Зависимость потенциала кадмиевого электрода от концентрации сульфата кадмия: *1* и *2* снимались в $1N\,H_2SO_4$, *3* — в $1N\,H_2SO_4$ + 0,1N KBr. Здесь и далее φ дано относительно нормального водородного электрода (н. в. э.)

должна быть несколько повышенной по сравнению с таковой в рас-
. Очевидно, что различие концентраций ионов кадмия в растворе и в
ектродном слое должно быть особенно существенным при небольших
нтрациях ионов кадмия в растворе. Для проверки правильности
го объяснения, исходящего из практической равновесности потен-
самрастворяющегося в кислоте кадмия относительно концентрации
онов в приэлектродном слое, нами были проведены следующие рас-

едполагая, что в растворе серной кислоты без добавок $CdSO_4$ стационарный
иал саморастворяющегося кадмия является практически равновесным относи-
концентрации ионов кадмия, мы находили концентрацию $CdSO_4$ у поверхности
ода графически, путем экстраполяции прямой φ — lg c_{CdSO_4} на величину стацио-
о потенциала кадмия, устанавливавшегося в растворе кислоты без добавок
Так, величинам стационарных потенциалов кадмия, наблюдавшимся в растворе
O_4 в двух рассмотренных опытах и соответственно равным — 0,5435 и —0,515 V
ия их даны на оси ординат), отвечают концентрации $CdSO_4$, равные $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ N
10^{-3} N (рис. 1). Зная концентрации $CdSO_4$ у поверхности электрода в растворе
ы без добавок $CdSO_4$, мы рассчитывали концентрацию сульфата кадмия у поверх-
электрода в растворах, содержащих небольшие концентрации добавок $CdSO_4$.
ого к определенной графическим способом концентрации сульфата кадмия мы при-
и концентрацию соли, обусловленную введенной добавкой $CdSO_4$. Точки, соот-
ющие рассчитанным подобным образом концентрациям $CdSO_4$ (на рис. 1), в от-
от экспериментальных точек, обведены кружками. Из рис. 1 видно, что учет не-
ва концентраций сульфата кадмия у поверхности электрода и в растворе приво-
одчинению всей кривой φ — lg c_{CdSO_4} теоретической прямолинейной зависимости
остью до 1—2 mV).

сравнения кривых *1* и *2*, приведенных на рис. 1, видно, что увеличение времени
ительного саморастворения кадмия в растворе кислоты приводило к смещению
ного участка кривой φ — lg c_{CdSO_4} в сторону положительных потенциалов.
нее обуславливалось ростом концентрации ионов кадмия в приэлектродном слое
творе в ходе длительного растворения электрода.

На амальгамированном кадмиевом электроде были получены резу таты, аналогичные рассмотренным в случае кадмиевого электрода. Т на рис. 2 приведены кривые *1* и *2*, снимавшиеся соответственно по 1 часа и 48 час. предварительного саморастворения амальгамирован кадмия в 1 N H_2SO_4. Прямолинейный участок кривой φ—$\lg c_{CdSO_4}$, сня на амальгамированном кадмии, как и в случае металлического кадм имеет значение $b = 0{,}0295$ V, но лежит на 49 mV положительней соот

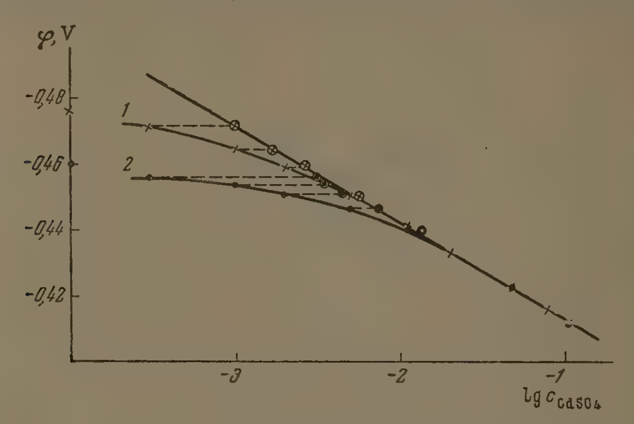


Рис. 2. Зависимость потенциала амальгамированного кадмиевого электрода от концентрации сульфата кадмия в 1N H_2SO_4

ствующего участка кривой φ—$\lg c_{CdSO_4}$, снятой на металлическом кад Последнее находится в соответствии с литературными данными [9, согласно которым разность между величинами стандартных потенци кадмиевого и амальгамированного кадмиевого электродов состав 50,5 mV..

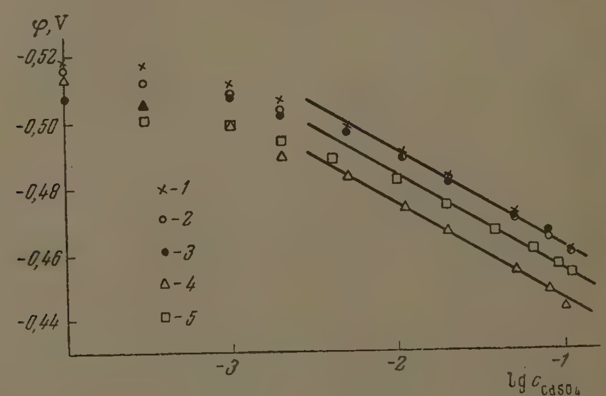


Рис. 3. Зависимость потенциала концентрации сульфата кадмия: *1* — в 5 N H_2SO_4; *2* — в 1N H_2SO_4; *3* — в 3N H_2SO_4; *4* — в 0,1N H_2SO_4; 5 — в 10N H_2SO_4

Кривые φ—$\lg c_{CdSO_4}$, снятые на металлическом амальгамированно мии в растворах H_2SO_4 в интервале концентраций от 0,1 до 10 N, по с характеру были совершенно аналогичны кривым, снятым в 1N H Сказанное хорошо видно из рис. 3, на котором приведены кривые φ—lg снятые в растворах 0,1; 3; 5 и 10 N H_2SO_4.

ссмотренные результаты достаточно убедительно говорят о том, что астворение кадмия и амальгамы кадмия в растворах серной кислоты при практически равновесных потенциалах. Последнее говорит о то процессы разряда и ионизации соответственно ионов и атомов кад-ри указанных условиях протекают с достаточно большой скоростью. ответствии с этим можно думать, что при анодной поляризации евого электрода в растворах кислот, не содержащих заметных ко-тв ионов кадмия, стадией, лимитирующей скорость всего процесса, диффузия ионов кадмия из приэлектродного слоя в толщу раствора, роцесс ионизации атомов кад-как, предполагают Я. М. Ко-кин и Л. А. Медведева [8,

монографии Гатти и Спунера доказано, что при определя-роли процесса диффузии ио-адмия анодная поляризаци-кривая должна иметь зна-коэффициента b, равное 5 V (при 25°С).

йствительно, при отсутствии кадмия в растворе для плот-анодно поляризующего тока о написать следующее вы-ние:

$$i = zF\frac{D}{\delta}[Cd^{2+}]_s, \quad (1)$$

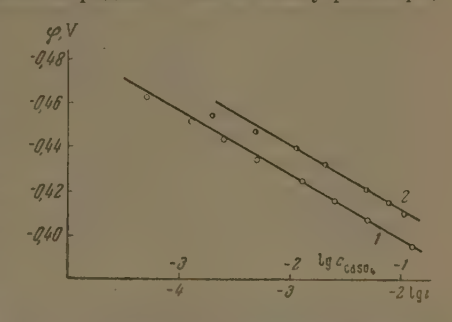


Рис. 4. Зависимость потенциала амальгамированного кадмия в $1N$ H_2SO_4: *1* — от логарифма плотности анодно поляризующего тока; *2*—от логарифма концентрации $CdSO_4$ в растворе

— коэффициент диффузии ионов кадмия, δ — толщина диффузион-слоя, $[Cd^{2+}]_s$ — концентрация ионов кадмия у поверхности электрода. практической равновесности потенциала кадмиевого (амальгамиро-го кадмиевого) электрода и постоянстве коэффициента активности кадмия в растворе использование уравнения (1) приводит к следую-выражению:

$$\varphi = \text{const}' + 0{,}0295 \lg [Cd^{2+}]_s = \text{const} + 0{,}0295 \lg i. \quad (2)$$

равнение (2) описывает зависимость потенциала электрода от логариф-лотности анодно поляризующего тока.

данных Я. М. Колотыркина и А. Л. Медведевой [8, 11], а также из х опытов, поставленных с металлическим и амальгамированным кад-в растворах H_2SO_4, следует, что константа b анодной поляризационной й на указанных электродах имеет значение $\sim$0,030 V. Так, на рис. 4 дены анодная поляризационная кривая φ—$\lg i$ (кривая *1*) и концен-онная кривая φ—$\lg c_{CdSO_4}$ (кривая *2*), построенные на основании сред-начений потенциалов, полученных в нескольких опытах па амальга-ванном кадмии. Средняя погрешность определения потенциалов на ных участках указанных кривых не превышала 1 mV.

рис. 4 видно, что кривые φ—$\lg c_{CdSO_4}$ и φ—$\lg i$ вполне аналогичны. как тангенсы углов наклона обеих указанных кривых в пределах шности опытов равны 0,0295 V, то в соответствии с уравнениями (2) последнее служит наглядным доказательством практической рав-ности потенциала анодно поляризуемого амальгамированного кад-Как уже упоминалось выше, полная аналогия кривых φ—$\lg c_{CdSO_4}$ $\lg i$ имеет место и в случае металлического кадмия.

двиги анодных поляризационных кривых в область отрицательных циалов, наблюдавшиеся Я. М. Колотыркиным и Л. А. Медведевой при введении добавок KBr и KJ в растворы серной кислоты, хорошо сняются уменьшением активности ионов кадмия в растворе кислоты,

обусловленным комплексообразованием. Подтверждением сказанн является то, что при введении добавок галогенидов щелочных метал в растворы серной кислоты кривые $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$ совершенно аналогич образом смещались в область отрицательных потенциалов. Так, крива приведенная на рис. 1, была снята на металлическом кадмии в раст $1 N H_2SO_4 + 0,1\ N$ KBr. Аналогичные сдвиги кривых $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$ наблю лись нами и при введении в растворы серной кислоты добавок KJ.

Остановимся теперь несколько подробней на влиянии концентра серной кислоты на величину потенциала кадмиевого электрода, нах щегося в растворе H_2SO_4 с постоянной концентрацией $CdSO_4$.

Как видно из рис. 3, кривые $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$, снятые на металлическом кад в 1,3 и 5 N H_2SO_4, практически совпадают друг с другом в их линей части; кривая, снятая в 10 N H_2SO_4, лежит несколько положительней т рассмотренных кривых; еще более сильно сдвинута в сторону положит ных потенциалов кривая, снятая в 0,1 N H_2SO_4. Совершенно аналогич влияние концентрации серной кислоты на положение кривых $\varphi - \lg c_C$ наблюдалось и в случае амальгамированного кадмия.

Для каждого из прямолинейных участков кривых $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$, приведенны рис. 3, может быть написано уравнение

$$\varphi = a + 0{,}0295 \lg c_{CdSO_4},$$

где φ — потенциал кадмиевого электрода, измеренный относительно нормальн водородного электрода. При пересчете потенциалов кадмиевых электродов относите потенциала нормального водородного электрода нами использовались значения по циалов водородных электродов в соответствующих растворах H_2SO_4 относительно тенциала нормального водородного электрода, величины которых приведены в табл

Потенциалы водородных электродов в растворах H_2SO_4 при 25° С (относительно нормального водородного электрода)*

N H_2SO_4	0,1	1	3	5	10
φ, mV	—65	—21	10	27	53

* Значения φ, приведенные в таблице, рассчитаны из величин потенциалов водородных электродов в различных растворах H_2SO_4, измеренных относительно потенциала насыщенного каломельного электрода. Потенциал каломельного электрода относительно нормального водородного электрода принимался равным 0,244 V [10].

Изменения потенциала кадмиевого электрода, находящегося в раств с постоянной концентрацией ионов кадмия, при замене одной концент ции серной кислоты на другую связаны с изменением коэффицие активности ионов кадмия $f_{Cd^{2+}}$, а также с изменением величины диф зионного потенциала φ_D на границе соприкосновения исследуемого р твора $H_2SO_4 + CdSO_4$ с стандартным раствором серной кислоты, в ко ром находится электрод сравнения (нормальный водородный электр Обе указанные величины следующим образом связаны с эмпирическ константой a, входящей в уравнение (3):

$$a = \varphi^0_{Cd} + \frac{RT}{2F} \ln f_{Cd^{2+}} - \varphi_D.$$

В уравнении (4) φ^0_{Cd} — стандартный потенциал системы Cd / Cd, равный — 0,402 V [9].

Одновременное изменение величин $f_{Cd^{2+}}$ и φ_D при переходе от од концентрации серной кислоты к другой не позволяет непосредстве рассчитывать происходящие при этом изменения коэффициента активно ионов кадмия. Из уравнения (4) следует, что из экспериментальн

нений констант a, полученных для различных растворов серной лоты, могут быть определены соответствующие указанным растворам ффициенты активности ионов кадмия, помноженные на экспоненциаль- член, учитывающий величину диф- ионного потенциала φ_D:

$$f_{Cd^{2+}} e^{-2F\varphi_D/RT} = e^{2F(a-\varphi^0_{Cd})/RT}. \quad (5)$$

На рис. 5 приведены значения ве- ин $f_{Cd^{2+}} e^{-2F\varphi_D/RT}$, рассчитанных по внению (5) для различных растворов ной кислоты. При указанных расче- использовались значения констант пределенные из кривых $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$, веденных на рис. 3; при определе- констант a концентрация $CdSO_4$ ажалась в молярностях.

Из рис. 5 видно, что величина $+e^{-2F\varphi_D/RT}$, приближенно характе- ующая величину коэффициента ак- ности ионов кадмия в растворах O_4 различных концентраций, в области концентраций $1-5N$ H_2SO_4, ет минимальное значение. Из того же рисунка видно, что величина $e^{-2F\varphi_D/RT}$ изменяется симбатно с изменением стехиометрического днего молярного коэффициента активности серной кислоты $\gamma_{\pm H_2SO_4}$. ения $\gamma_{\pm H_2SO_4}$, приведенные на рис. 5, взяты из монографии Харнеда уэна [10] и пересчитаны для соответствующих объемных концентра- . Аналогичные изменения констант a и определяемых из них величин $e^{-2F\varphi_D/RT}$ наблюдались и на амальгамированном кадмии в растворах ной кислоты.

В заключение выражаем глубокую благодарность проф. Я. В. Дур- у за советы и помощь, оказанную при выполнении настоящей оты.

Рис. 5. Изменение величин: 1 — $f_{Cd^{2+}} e^{-2F\varphi_D/RT}$ и 2 — $\gamma_{\pm H_2SO_4}$ с изменением концентрации H_2SO_4

ВЫВОДЫ

1. Показано, что саморастворение и анодное растворение кадмия и льгамированного кадмия в растворах серной кислоты протекают при ктически равновесных потенциалах соответствующих электродов.
2. Показана возможность определения концентрации сульфата кадмия оверхности растворяющегося в серной кислоте кадмия (амальгамиро- ного кадмия) из кривых $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$.
3. Установлено, что изменение коэффициента активности ионов кадмия астворах, содержащих избыток серной кислоты, происходит симбатно с енением среднего коэффициента активности серной кислоты.

Ленинградский государственный
университет
им. А. А. Жданова

Поступила
18. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Фрумкин, Труды Второй конференции по коррозии металлов, 1, 1940.
А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 160, 116, 1932.
L. Hammett a. A. Lorch, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2128, 1932.
З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН, 59, 265, 1948.
Ю. Л. Кацман и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 201, 1952.
З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 19, 117, 1945.
Я. В. Дурдин и С. А. Николаева, Вестн. Ленингр. ун-та, 5, 163, 1955; 4, 83, 1956.

8. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 27, 134
1953.
9. H. Harned a. M. E. Fitzgerald, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 2624, 1936.
10. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИ
М., 1952.
11. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 29, 147
1955.
12. O. Gatty a. E. Spooner, The Electrode Potential Behaviour of Corrodi
Metals in Aqueous Solutions, 1938, 420 стр.

ON THE MECHANISM OF THE DISSOLUTION OF CADMIUM AND CADMIUM AMALGAM IN SOLUTIONS OF ACIDS

V. I. Kravtsov **and** ***I. S. Loginova*** *(Leningrad)*

Summary

The autodissolution and anodic dissolution of cadmium and of cadmium amalgam sulfuric acid solutions have been shown to proceed at practically equilibrium potenti of the corresponding electrodes. It has been shown that the concentration of cadmi sulfate at the surface of the cadmium (cadmium amalgam) dissolving in the sulfu acid solution can be determined from the $\varphi - \lg c_{CdSO_4}$ curves. It has been establish that the change in the activity coefficient of cadmium ions in solutions containing exc sulfuric acid proceeds parallel with change in the mean activity coefficient of the aci

---

ИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ—ГАЗ

I. КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ

М. В. Товбин и Е. В. Савинова

корость гетерогенных процессов в большинстве случаев определяет- диффузией и поэтому данные по кинетике таких процессов не т быть использованы для выяснения их механизма.

Одним из нас [1—2] было показано, что механизм явлений, происходящих на гра- раздела двух фаз, может быть выяснен путем изучения кинетики нестационарных огенных процессов. Нестационарным гетерогенным процессом мы называем ту ста- процесса, на протяжении которой происходит формирование межфазового диф- онного слоя. Очевидно, что нестационарный гетерогенный процесс может быть ествлен при чрезвычайно кратковременном контакте между реагирующими фаза- ричем по мере уменьшения продолжительности контакта фаз τ понижается роль узии в кинетике процесса. Кинетика нестационарных гетерогенных процессов ряд специфических особенностей, изучение которых позволяет делать некоторые ы о механизме истинных гетерогенных реакций [3]. Следует также указать на то, зучение нестационарных гетерогенных процессов представляет интерес и с чисто ической точки зрения, так как подобные процессы широко используются в хими- й технологии. Наиболее просто осуществляются нестационарные процессы на жных границах раздела. В связи с этим мы поставили своей целью изучить омерности кинетики нестационарных процессов, протекающих на границе ла жидкость — газ.

настоящей работе была изучена кинетика нестационарного процесса рения воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ехника эксперимента. Принцип примененного метода ючался в измерении скорости испарения воды с поверхности движу- ся струи. Схема основной части прибора для изучения скорости испа- я изображена на рис. 1.

Прибор представлял собой стеклянный сосуд *1* длиной в 240 *мм* и диаметром 95 *мм*, щий двойные стенки. В промежутке между стенками во время проведения опытов улировала вода, подаваемая из атермостата, благодаря чему осу- лялось термостатирование. На ей стороне прибора имелось от- ие *2* диаметром в 25 *мм*, которое валось резиновой пробкой. В проб- авлялась латунная трубка *3* с вин- нарезкой, внутрь которой запрес- алась стеклянная пипетка с ка- рным концом. Через пипетку с янной скоростью подавалась де- ированная вода из резервуара, на- щегося в водном термостате при ратуре опыта. Для поддержания янства скорости тока воды при- лась насадка Мариотта. Из пипетки вытекала струей и попадала в ци- дрическую трубку *5*, заполненную

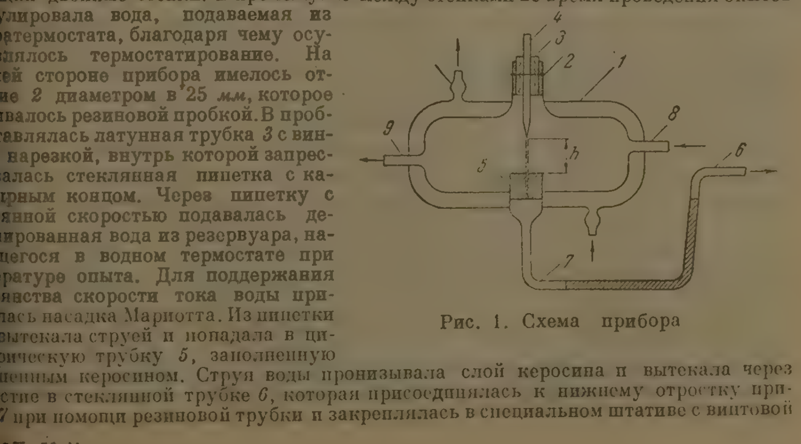


Рис. 1. Схема прибора

ненным керосином. Струя воды пронизывала слой керосина и вытекала через стие в стеклянной трубке *6*, которая присоединялась к нижнему отростку при- 7 при помощи резиновой трубки и закреплялась в специальном штативе с винтовой

нарезкой. При помощи этой нарезки трубка 6 устанавливалась в таком положени при котором поверхность керосина в 5 получалась плоской и совпадала с концом тру ки. Во время опыта поддерживалась определенная оптимальная скорость вытекан воды из пипетки, подбиравшаяся так, чтобы удовлетворялись следующие услови с одной стороны, должна получаться непрерывная струя с возможно более гладк внешней поверхностью. Это условие определяет нижнюю границу скорости вытекан воды (зависящую от диаметра отверстия пипетки и длины струи). С другой сторон струя, попадая в слой керосина, не должна его эмульгировать, что определяет верхн предел скорости истечения воды. При определенных средних значениях скорости ис чения воды (в наших опытах 50—75 *мл/мин*) удается получать струю строго цилиндр ческой формы с гладкой внешней поверхностью, совершенно не вызывающую эмульг рование керосина. При этом струя воды пробивает слой керосина высотой 1,5—2 с оставаясь в нем видимой. Таким образом во время опыта в приборе в контакте с воздух постоянно находилась струя воды определенной длины h. Эта длина устанавливала при помощи винтовой нарезки 3 и проверялась катетометром.

Продолжительность контакта струи с воздухом вычислялась по формуле

$$\tau = \frac{60\pi r^2 h}{u},$$

где r — радиус струи воды, определяемый при помощи микроскопа, h — длина струи u — скорость истечения воды (в *мл/мин*).

Изменяя h от 2 до 35 *мм*, при постоянном u, мы могли варьировать продолжите ность контакта струи с воздухом в пределах от 0,001 до 0,02 сек.

В прибор через трубку 8 с постоянной скоростью, измеряемой реометром и регу руемой моностатом, подавался воздух, нагретый до температуры опыта *.

Пары воды, испаряющейся с поверхности струи, увлекались током воздуха чер отросток 9 в U-образные трубки, заполненные ангидроном. По привесу этих труб определялось количество воды a, испарившееся за время опыта t. Скорость испарения dm рассчитывалась на единицу поверхности испаряющейся воды по формуле

$$\frac{dm}{dt} = \frac{a}{2\pi rht}.$$

При описанной методике проведения экспериментов и при соблюдении ряда пр осторожностей (просушка прибора до опыта горячим воздухом, отсутствие разбрыз вания воды в момент пуска струи, постоянство скорости истечения воды и т. д.) удае получать достаточно хорошо воспроизводимые результаты. Расхождения величин с рости испарения в параллельных опытах обычно не превышали 5—6%. Несмотря это, мы всегда ставили не меньше пяти параллельных опытов и вычисляли среднее з чение скорости испарения воды.

В первой серии опытов была изучена зависимость скорости испарен воды от продолжительности ее контакта с воздухом. Опыты проводили при 25° и одной и той же скорости движения воздуха в приборе v.

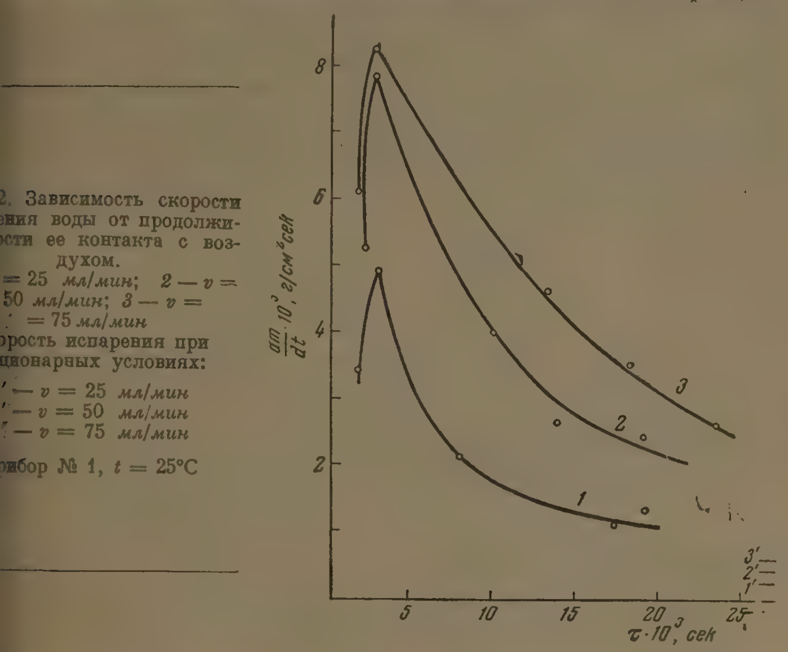
Полученные результаты приведены на рис. 2. На этом же рисун для сравнения, даны также и значения скорости испарения воды при ст ционарных условиях. Скорость испарения воды при стационарных ус виях определялась в том же самом приборе.

Для этого верхнее отверстие 2 закрывалось резиновой пробкой, а в трубку 5 на вали дестиллированную воду. Определяя привес U-образных трубок с ангидро в этих опытах и зная площадь зеркала воды в трубке 5 ($s = 4{,}53$ *см*^{2}), рассчитывали с рость испарения при стационарных условиях.

Как видно из рисунка, по мере уменьшения продолжительности к такта струи с воздухом скорость испарения воды возрастает, достиг максимума при $\tau \approx 0{,}003$ сек., и далее вновь начинает резко падать. Мак мальное значение скорости испарения (при $\tau \approx 0{,}003$ сек.) в 20 с ли ним раз превышает скорость испарения воды при стационарных условия Следует, однако, отметить, что максимальная, наблюденная нами с рость процесса все же несравненно меньше скорости испарения воды абсолютном вакууме, которую можно рассчитать по формуле Кнудсе Это, по-видимому, объясняется тем, что вследствие относительно ма

* Воздух, поступающий в прибор для удаления паров воды, предварител пропускался через промывалку с концентрированной серной кислотой и затем че U-образную трубку, заполненную ангидроном.

ости движения воздуха в приборе успевает создаваться довольно ительная концентрация водяных паров*. Наличие же водяных паров здухе, естественно, приводит к снижению наблюдаемой скорости рения воды. Именно этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что



2. Зависимость скорости ения воды от продолжи- ости ее контакта с воз- духом.
= 25 *мл/мин*; 2 — v = 50 *мл/мин*; 3 — v = ′ = 75 *мл/мин*
орость испарения при ционарных условиях:
′ — v = 25 *мл/мин*
′ — v = 50 *мл/мин*
′ — v = 75 *мл/мин*
ибор № 1, t = 25°C

ере увеличения скорости воздуха в приборе возрастает и наблюдаемая ость испарения воды. Влияние концентрации водяных паров на кине- наблюдаемого процесса можно проследить также и другим образом: и та же величина τ, как видно из уравнения (1), может быть достиг- при разных значениях h (путем изменения скорости тока воды u). этом определенному значению τ будут соответствовать разные концен- ии водяных паров в воздухе и, следовательно, разные величины ско- испарения. Эти соображения, как видно из рис. 3, вполне подтвер- тся опытом.

связи с вышеуказанным для получения сравнимых результатов не- имо проводить опыты при постоянной скорости истечения воды. ак мы указывали выше, по мере увеличения продолжительности акта струп с воздухом скорость нестационарного процесса испарения уменьшается. При небольших значениях τ (порядка 10^{-3}—10^{-2} сек.) симость между скоростью процесса и временем достаточно хорошо ывается экспоненциальным уравнением (рис. 4)**.

Значительно увеличивать скорость воздуха в приборе невозможно, так как том затрудняется количественное поглощение паров испарившейся воды анги- м, ухудшаются условия термостатирования и возникает ряд других эксперимен- ых трудностей.

* При выполнении работы были использованы три прибора для изучения скоро- спарения воды, несколько отличавшиеся друг от друга по своей конструкции и атам (выше описана последняя, наиболее удачная конструкция). В этих приборах у и тому же значению объемной скорости воздуха соответствовали разные величины ной скорости, и поэтому данные, полученные в различных приборах, не следует ивать между собой.

Наблюдаемый характер зависимости между скоростью испарени
продолжительностью контакта струи с воздухом следовало ожидать,
как по мере возрастания τ происходит постепенное увеличение толщ

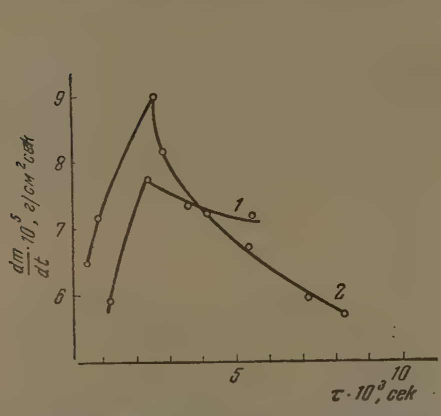


Рис. 3. Кинетика испарения воды при различных значениях скорости ее истечения. *1* — *u* =50 *мл/мин*; *2* — *u* = 70 *мл/мин* Прибор № 3, *t*=25° С

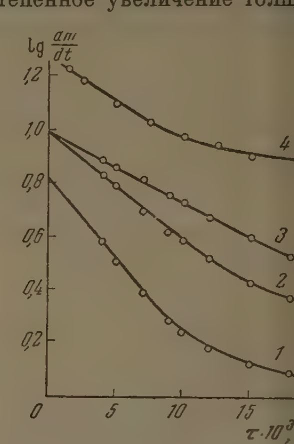


Рис. 4. Зависимость lg $\frac{dm}{dt}$ от
1 — *v* = 25 *мл/мин*; *2* — τ =
= 50 *мл/мин*; *3* — *v* = 75 *мл/*
(при 25° С); *4* — *v* = 75 *мл/м*
t = 45° С

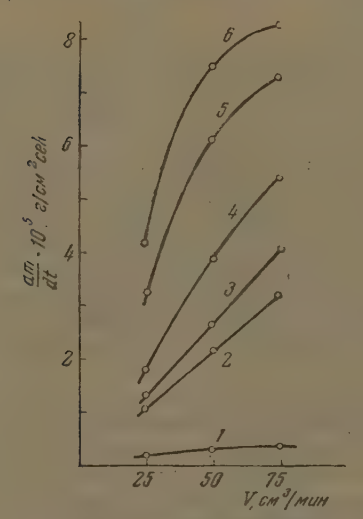


Рис. 5. Зависимость скорости испарения воды от скорости тока воздуха при различных продолжительностях контакта фаз. *1* — τ = ∞.; *2* — τ = 0,02 сек.; *3* — τ = 0,015 сек., *4* — τ = 0,01 сек. *5* — τ = 0,005 сек.; *6* — τ = = 0,003 сек. Прибор № 1, *t*=25° С

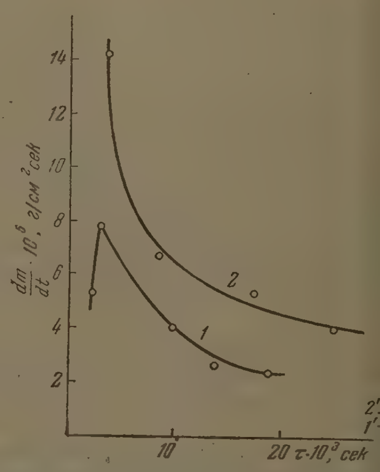


Рис. 6. Скорость испарения воды в атм
сфере различных газов при 25° С и
=50 *мл/мин*. *1* — в атмосфере возду
2 — в атмосфере водорода; *1′* — при ст
ционарных условиях в воздухе; *2′* —
же в водороде. Прибор № 1

межфазового слоя, и он все больше и больше тормозит процесс испаре
Это вполне согласуется также с данными, полученными при изуч
кинетики других нестационарных гетерогенных процессов [1—3].
сколько неожиданным является лишь тот факт, что, начиная с τ=0,003

нейшее уменьшение продолжительности контакта фаз приводит к увеличению, а к резкому падению скорости испарения воды. Этот опытный факт требует специального обсуждения. Пока же отметим ь то, что по мере увеличения наблюдаемой скорости испарения мак- ум на кривой $dm/dt = f(\tau)$ закономерно смещается в сторону меньших ений τ.

3 следующей серии опытов мы изучили влияние скорости воздуха v кинетику нестационарного процесса испарения воды. Полученные ре- таты приведены на рис. 5.

Как видно из рисунка, по мере увеличения v скорость испарения воды растает. Влияние скорости воздуха на кинетику испарения увеличивает-

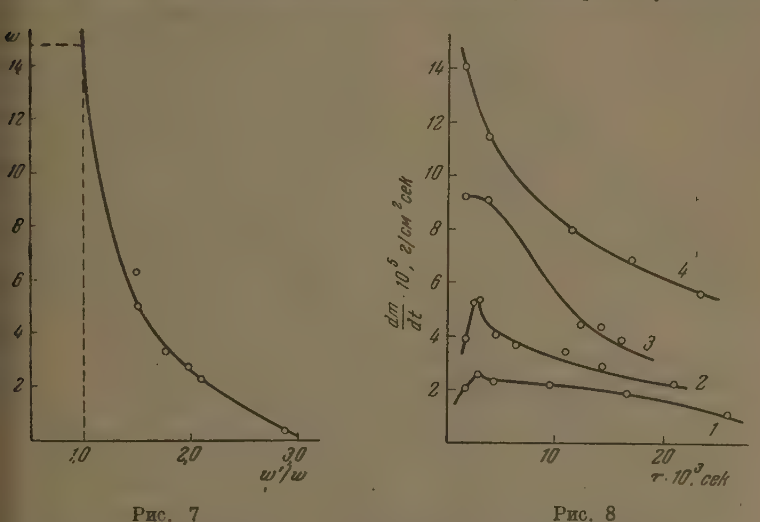


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Зависимость w'/w от w при 25° С и $v = 50$ *мл/мин*

іс. 8. Зависимость скорости испарения воды от продолжительности контак- фаз при различных температурах и $v = 50$ *мл/мин.* Прибор № 1, прибор № 2. *1* — 15; *2* — 25; *3* — 35; *4* — 45° С

с возрастанием τ, при $\tau = 0{,}01—0{,}02$ сек. наблюдается линейная за- имость между dm/dt и v, что и следовало ожидать.

Действительно, скорость движения воздуха в приборе влияет лишь на троту удаления паров от поверхности воды, т. е. на скорость конвектив- диффузии. Поэтому в пределе, при $\tau = 0$, скорость движения воздуха бще не должна влиять на кинетику испарения. При увеличении τ растает роль конвективной диффузии в процессе, и в связи с этим уве- ивается влияние скорости воздуха на кинетику испарения.

Для выяснения роли конвективной диффузии в кинетике нестационар- о процесса испарения воды мы поставили ряд опытов, при которых ис- ение проводилось не в воздухе, а в атмосфере водорода. Полученные ультаты приведены на рис. 6.

Как и следовало ожидать, в атмосфере водорода скорость испарения ы оказывается значительно большей, чем в воздухе (при тех же самых овиях). Постепенное повышение роли конвективной диффузии в кине- е нестационарного процесса испарения, по мере увеличения τ, видно ке из того, что отношение скорости испарения воды в атмосфере во- ода w_1 к скорости испарения в воздухе w, как видно из рис. 7, зако- ерно повышается с возрастанием продолжительности контакта струи оздухом (т. е. по мере уменьшения w).

В следующей серии опытов мы изучили зависимость скорости не ционарного процесса испарения воды от температуры. Полученные зультаты приведены на рис. 8.

Как видно из рисунка, по мере повышения температуры скорость цесса испарения воды увеличивается, причем максимум на кривой dm/d $= f(\tau)$ закономерно смещается в сторону все меньших и меньших значени При 45°С этот максимум вообще не блюдался, так как он, по-видимо находится при значениях τ, кото экспериментально нам не удавал осуществлять.

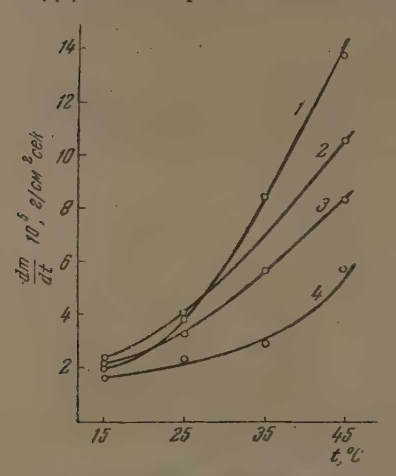


Рис. 9. Зависимость скорости испарения воды от температуры при различных продолжительностях контакта фазы $v = 50$ *мл/мин*. *1* — $\tau = 0{,}0015$ сек.; *2* — $\tau = 0{,}0050$ сек.; *3* — $\tau = 0{,}0100$ сек.; *4* = $\tau = 0{,}0200$ сек. Прибор № 2

Как и следовало ожидать (рис. температурный коэффициент рости испарения возрастает по м уменьшения τ (т. е. по мере умень ния роли конвективной диффу в кинетике процесса).

Зависимость скорости нестац нарного процесса испарения вод от температуры, как видно из р 10, достаточно хорошо передае экспоненциальным уравнением.

Данные по температурной зави мости скорости испарения были пользованы нами для вычисления жущейся энергии активации э процесса и ее зависимости от прод жительности контакта струи с во хом. Полученные значения E — жущейся энергии активации э процесса — приведены в таблице

Как видно из таблицы, по мере уменьшения τ кажущаяся э гия активации процесса испарения воды закономерно увеличиваетс достигает в области максимума на кривой $dm/dt = f(\tau)$ значения, вес близкого к величине скрытой теплоты испарения воды.

Как мы указывали выше, во всех сериях опытов на кривых $dm/dt = f(\tau)$ наблюдается максимум, положение которго зависит от величины скорости испарения воды. Для выяснения причин, вызывающих появление максимума на кривой $dm/dt = f(\tau)$, был поставлен ряд специальных опытов, в которых мы попытались установить, не связано ли появление указанного максимума с какими-либо условиями постановки наших экспериментов.

Зависимость кажущейся энерг активации процесса испарения в от продолжительности контакта

τ, сек	E, кал/моль
0,0015	11 500
0,0025	9 750
0,0050	9 250
0,0075	8 930
0,0100	8 400
0,0150	7 850
0,0200	8 050

С этой целью были проведены измерения скорости испаре воды в видоизмененных установках (например, при отсутствии защит жидкости в трубке *5*, рис. 1). При этом было установлено, что независ от условий постановки опытов при малых значениях τ всегда наблюда максимум на кривой $dm/dt = f(\tau)$, который, очевидно, связан с механиз процесса испарения. Исходя из полученных нами данных, следует п полагать, что скорость испарения со свежей поверхности воды (при τ чрезвычайно мала. По мере увеличения τ она быстро возрастает, дост максимума, и далее начинает падать, сравнительно медленно прибли ясь к постоянному значению, характерному для стационарного проце

Подобный характер зависимости dm/dt от τ, как нам кажется, может ь объяснен, исходя из представлений о явлении самоадсорбции, коые были развиты в работе М. В. Товбина и З. Л. Воевудской [4]. этой работе было показано, что на границе раздела вода — влажный дух существует переходный слой, в котором плотность воды постепенно еньшается от величины, характерной для жидкой фазы, до плотности яных паров в воздухе. Можно предположить, что в момент возникения свежей поверхности воды испаряющиеся молекулы идут на обраание такого переходного самоадсорбционного слоя и практически не

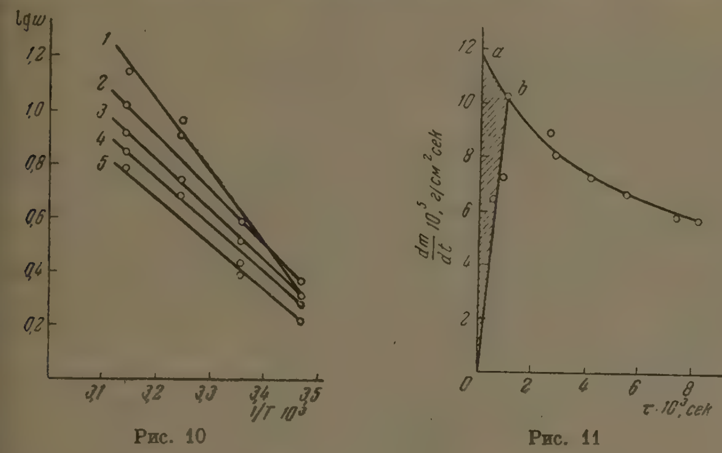


Рис. 10. Зависимость $\lg \frac{dm}{dt}$ от $1/T$ при $v = 50$ *мл/мин*. 1 — $\tau = 0{,}0015$ сек.; 2 — $\tau = 0{,}0050$ сек., 3 — $\tau = 0{,}0100$ сек.; 4 — $\tau = 0{,}0150$ сек., 5 — $\tau = 0{,}0200$ сек. Прибор № 2

Рис. 11. Графический расчет количества воды, уходящего на образование самоадсорбционного слоя при 25°C и $v = 50$ *мл/мин*

ıадают в ток газа, омывающего жидкость. В связи с этим наблюдаемая орость испарения оказывается весьма незначительной (при $\tau \to 0$ $/dt \to 0$).

По мере увеличения τ самоадсорбционный слой заполняется, и все ьшее количество паров из него переходит в газовую фазу. Испарение, ким образом, следует рассматривать как процесс десорбции паров из кфазового самоадсорбционного слоя.

Высказанные соображения о механизме процесса испарения позволяют ъяснить, почему по мере увеличения наблюдаемой скорости испарения ксимум на кривой $dm/dt = f(\tau)$ смещается в сторону меньших значений Действительно, чем больше наблюдаемая скорость испарения, тем страе должен заполняться самоадсорбционный слой и тем скорее набдаемая скорость испарения должна достигать максимума.

Полученные нами экспериментальные данные по зависимости dm/dt τ позволяют также вычислить количество воды, которое уходит на разование межфазового переходного слоя. Принцип такого расчета казан на рис. 11.

Экстраполируя правую ветвь кривой $dm/dt = f(\tau)$ до $\tau = 0$, находят асток кривой (ab), который показывает, как изменялась бы скорость арения воды в том случае, если бы самоадсорбционный слой не образывался. Эта экстраполяция не представляет труда, так как скорость оцесса вблизи точки максимума экспоненциально зависит от τ (см. ше). Далее, соединяя точки, лежащие на левой ветви кривой $dm/dt =$

$=f(\tau)$ с началом координат, находят (естественно, весьма приближен зависимость dm/dt от τ при наличии процесса образования самоадсо ционного слоя. Тогда заштрихованная площадь непосредственно д количество воды, идущее на образование переходного слоя между ж костью и воздухом. Путем графического интегрирования мы нашли, эта величина при 25° С составляет $3{,}3 \cdot 10^{-9}$ *г-моль/см*^{2}, что по поряд хорошо согласуется с значением самоадсорбции воды, найденным сов шенно иным путем [4].

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод измерения скорости испарения воды с повер ности движущейся струи, позволяющий изучать кинетику нестациона ного процесса при чрезвычайно кратковременном контакте воды с газо
2. Изучены закономерности кинетики нестационарного процесса парения воды.
3. Показано, что по мере увеличения продолжительности конта фаз скорость испарения сначала увеличивается, достигая максиму а затем начинает падать, постепенно приближаясь к постоянному з чению, характерному для процесса при стационарных условиях.
4. Изучена зависимость скорости нестационарного процесса испа ния воды от температуры. Показано, что по мере уменьшения прод жительности контакта фаз температурный коэффициент скорости ис рения возрастает, кажущаяся энергия активации процесса при эт повышается, достигая значения, близкого к величине скрытой тепло испарения воды.
5. Высказано предположение о механизме процесса испарения, с ласно которому на свежеобразованной поверхности жидкости снача образуется переходной самоадсорбционный слой. В дальнейшем проц испарения сводится к десорбции вещества из этого самоадсорбционно слоя.
6. На основании опытных данных показано, что на образование са адсорбционного слоя при 25° С уходит $3{,}3 \cdot 10^{-9}$ *г-моль/см*^{2} воды.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила
30. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Товбин и А. Д. Коненко, Журн. физ. химии, 22, 1331, 1948.
2. М. В. Товбин и А. Д. Коненко, Журн. физ. химии, 24, 403, 1950.
3. М. В. Товбин и О. М. Барам, Журн. физ. химии, 24, 1420, 1950.
4. М. В. Товбин и З. Л. Воевудская, Укр. хим. журн., 22, 173, 1956

THE NON-STEADY STATE KINETICS OF PROCESSES AT THE GAS-LIQUID INTERFACE

I. THE KINETICS OF WATER EVAPORATION IN THE NON-STEADY STATE

***M. V. Tovbin* and *E. V. Savinova* (*Kiev*)**

Summary

A method has been developed for measuring the rate of evaporation of water fr a moving jet surface, which provides the means for the kinetic study of non-ste state processes at very short time contacts between the water and gas.

The principles underlying the kinetics of the non-steady state process of evapo tion of water have been studied. It was shown that with increase in the time of ph contact the rate of evaporation at first increases, reaching a maximum, and then beg to fall, approaching a constant value characteristic of the process in the steady sta

The temperature dependence has been studied of the rate of the non-steady st evaporation of water. It was shown that the temperature coefficient of the rate increa with decrease in time of contact of the phases, the apparent activation energy the process increasing to attain a value close to that for the latent heat of vaporizat of water.

A mechanism for the vaporization process has been suggested according to wh a transition autoadsorption layer first develops on the newly formed liquid surface. T process then consists in the desorption of substance from this autoadsorbed layer.

It has been experimentally shown that 3.3×10^{-9} *g. mole/cm*^{2} of water serve to fo this autoadsorbed lauer at 25° C.

ДВИЖЕНИЕ РТУТНЫХ КАПЕЛЬ В ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ И В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В. Г. Левич и В. А. Мямлин

ассматривается падение ртутных капель в электролите. Вся система, ртуть и электролит, помещается в магнитное поле, перпендикулярное авитационному полю. В результате воздействия магнитного поля кап-приобретает дополнительную скорость, перпендикулярную к грави-онному и магнитному полям. Эта скорость обусловливается следую-движением заряда в системе [1].

ри падении ртутных капель в гравитационном поле на границе ртути створа создается двойной электрический слой. Внешний заряд двой-слоя лежит в растворе, а внутренний — в капле. Движение жид-и смещает заряд двойного слоя от передней стороны капли к задней. внешнем растворе существует еще электрическое поле, которое вы-г движение объемного тока в обратном направлении, от передней оны капли к задней. Внутри капли также существует постоянное трическое поле, двигающее положительные заряды от передней сто-і капли к задней. Если теперь поместить всю эту систему в магнитное , то на раствор и каплю будут действовать дополнительные силы, рые в результате приведут в движение каплю.

расчете предполагалось, что магнитные поля таковы, что скорость кения раствора, обусловленная магнитными силами, значительно ше, чем соответствующие скорости чисто гравитационного происхож-я. В связи с этим мы считаем, что потенциал в растворе определяется ко гравитационным движением жидкости и что приращение потен-а, создаваемое дополнительным движением, мало.

ТОКИ И СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ В СИСТЕМЕ

Вычисления будем производить в системе, где капля покоится. Ось z рем в направлении падения капли. Поле H будем считать направ-ным по оси y.

В растворе существует электрическое поле, потенциал которого дается улой [1]

$$\varphi = \frac{\varepsilon v_0 a^3 \cos\theta}{\varkappa r^2}, \qquad (1)$$

ε — поверхностный заряд двойного слоя, который расположен в рас-е; a — радиус капли, $\varkappa$ — проводимость раствора, θ — угол между иусом-вектором и осью z, v_0 задается выражением [1]

$$v_0 = \frac{(\rho - \rho')\, g a^2}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \qquad (2)$$

- плотность ртути, ρ — плотность раствора, μ' — вязкость ртути, вязкость раствора).

Сила, действующая на раствор, определяется формулой Лоренца

$$\overline{F} = \frac{[\overline{j}\ \overline{H}]}{c}, \quad \overline{j} = -\varkappa \operatorname{grad} \varphi. \qquad (3)$$

Внутри капли течет поверхностный ток — $\varepsilon \bar{v}_t$, его проекция на $\bar{e}_\theta$ в сферической системе координат

$$\gamma_{\text{пов}\,\theta} = -\varepsilon v_0 \sin\theta.$$

Постоянное электрическое поле, существующее внутри капли, м быть определено из условия сохранения заряда на внутренней по ности капли

$$\gamma_n + \operatorname{div} \bar{j}_{\text{по}\,1} = 0.$$

Поверхностная дивергенция может быть легко определена

$$\operatorname{div} \bar{j}_{\text{пов}} = -\frac{2\varepsilon v_0 \cos\theta}{a}.$$

Тогда объемный ток получается из уравнения (5)

$$\bar{j} = -\frac{2v_0\varepsilon}{a}\bar{k},$$

где $\bar{k}$ — единичный орт в направлении оси z. Наконец, сила, дейст щая на единицу объема ртути, задается

$$\bar{F} = \frac{[\bar{j}\,\bar{H}]}{c} = \frac{2v_0\varepsilon H}{ac}\bar{i},$$

$\bar{i}$ — орт в направлении оси x.

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НАВЬЕ — СТОКСА

Решение дифференциальных уравнений будем производить в сис где капля покоится.

Уравнение Навье — Стокса для внешнего раствора имеет вид

$$-\operatorname{grad} p' + \mu\Delta\bar{v}' + F' = 0,$$

Здесь p' — давление внешнего раствора, $\bar{v}'$ — скорость движения в него раствора, F' — сила действующая на единицу объема раствора:

$$F' = m(\rho - \rho')g\bar{k} + \bar{F},$$

где величина $\bar{F}$ дается формулой (3).

Давление и скорости можно представить в виде суммы

$$p' = p_1 + p_0; \quad \bar{v} = \bar{v}_1 + \bar{v}_0,$$

где величины с нулевым индексом удовлетворяют уравнению

$$-\operatorname{grad} p_0 + \mu\Delta\bar{v}_0 + m(\rho - \rho')g\bar{k} = 0.$$

Решение этого уравнения получено в работе В. Г. Левича [1]. Нам обходимо, следовательно, решить уравнения

$$-\operatorname{grad} p_1 + \mu\Delta\bar{v}_1 + \bar{F} = 0; \ \operatorname{div}\bar{v}_1 = 0.$$

Аналогично для внутренней части нужно решить уравнения

$$-\operatorname{grad} p + \mu'\Delta\bar{v} + \frac{2v_0\varepsilon H}{ac}\bar{i} = 0; \quad \operatorname{div}\bar{v}_1 = 0.$$

Граничные условия для этих уравнений следующие.

При $r = a$ должно выполняться

$$\sigma'_{rr} = \sigma_{rr}, \quad v'_r = v_r = 0;$$
$$\sigma'_{r\theta} = \sigma_{r\theta}, \quad v'_\theta = v_\theta;$$
$$\sigma''_{\varphi r} = \sigma_{\varphi r}, \quad v'_\varphi = v_\varphi,$$

σ_{ik} — компоненты тензора напряжений;
при $r = 0$ скорости должны быть конечны;
при $r \to \infty$

$$\bar{v} = v_\infty \bar{i} \tag{15}$$

Уравнения могут быть решены в предположении, что скорости, словленные электромагнитными силами, значительно меньше скоростей витационного происхождения.

Решение дифференциальных уравнений нужно искать в виде:

$$\begin{aligned} v_r &= f(r) \sin\theta \cos\varphi; \\ v_\theta &= \Psi(r) \cos\theta \cos\varphi; \\ v_\varphi &= \sin\varphi\,[\alpha(r) + \beta(r)\sin^2\theta]; \\ p &= \mu\gamma(r) \sin\theta\cos\varphi. \end{aligned} \tag{16}$$

сь $f(r)$; $\Psi(r)$; $\alpha(r)$ — неизвестные функции радиуса, θ и φ — соответствующие углы в сферической системе координат. Если записать уравне- (13) в сферической системе координат, то для функций от радиуса ем иметь следующую систему уравнений ($r > a$):

$$\begin{aligned} &\alpha(r) = -\Psi(r); \\ &f' - \frac{2\Psi}{r} + \frac{2f}{r} + \frac{\beta}{r} = 0; \\ &-\gamma' + \frac{4f'}{r} + f'' - \frac{\varepsilon v_0 a^2 H}{c\mu r^3} = 0; \\ &\frac{\gamma}{r} + \alpha'' + \frac{2\alpha'}{r} + \frac{2\beta}{r^2} - \frac{2f}{r^2} + \frac{2\Psi}{r^2} - \frac{2\varepsilon v_0 a^2 H}{c\mu r^3} = 0; \\ &\beta'' + \frac{2\beta'}{r} - \frac{6\beta}{r^2} + \frac{3\varepsilon v_0 a^2 H}{c\mu r^3} = 0. \end{aligned} \tag{17}$$

Здесь штрихи над функциями обозначают дифференцирование по r. жение жидкости внутри капли определяется аналогичными уравнеми.

Решение системы может быть проведено стандартными методами, и мы ем следующие результаты решения для скоростей и давления внутри ли ($r < a$)

$$\begin{aligned} \bar{v}_r &= (F + xr^2)\sin\theta\cos\varphi; \\ v_\theta &= \left(F + \frac{B}{2}r^2 + 2xr^2\right)\cos\theta\cos\varphi; \\ \bar{v}_\varphi &= \sin\varphi\left[\left(-F - \frac{B}{2}r^2 - 2xr^2\right) + Br^2\sin^2\theta\right]; \\ p &= 10\,\mu' xr\sin\theta\cos\varphi + \frac{2v_0\varepsilon H}{ac}\,r\cos\varphi\sin\theta. \end{aligned} \tag{18}$$

и обозначить

$$n = \frac{v_0 \varepsilon H}{c}, \tag{19}$$

то для скоростей и давления вне капли имеем ($r > a$)

$$\bar{v}_r = \left(\frac{D_1}{r^3} + \frac{E_1}{r} + v_\infty\right)\sin\theta\cos\varphi;$$

$$\bar{v}_\theta = \left(\frac{A_1 - D_1}{2r^3} + \frac{na^2}{4\mu r} + \frac{E_1}{2r} + v_\infty\right)\cos\theta\cos\varphi;$$

$$\bar{v}_\varphi = \sin\varphi\left[\frac{D_1 - A_1}{2r^3} - \frac{na^2}{4\mu r} - \frac{E_1}{2r} - v_\infty\right) + \left(\frac{A_1}{r^3} + \frac{na^2}{2\mu r}\right)\sin^2\theta\Big];$$

$$p = \mu\left(\frac{na^2}{2\mu r^2} + \frac{E_1}{r^2}\right)\sin\theta\cos\varphi.$$

Здесь величины F_1, D_1, $E_1 A_1$, x и т. д.— константы, которые должны б
определены из граничных условий (15), дающих следующую сист
уравнений:

$$F + xa^2 = 0;$$

$$\frac{D_1}{a^3} + \frac{E_1}{a} + v_\infty = 0;$$

$$F + \frac{Ba^2}{2} + 2xa^2 = \frac{A_1}{2a^3} - \frac{D_1}{2a^3} + \frac{na}{4\mu} + \frac{E_1}{2a} + v_\infty;$$

$$Ba^2 = \frac{A_1}{a^3} + \frac{na}{2\mu};$$

$$\mu' Ba = \left(-\frac{4A_1}{a^4} - \frac{n}{\mu}\right)\mu;$$

$$-6xa\mu' - 2n = -\frac{n}{2} - \frac{3\mu E_1}{a^2} - \frac{6D_1\mu}{a^4};$$

$$\mu'\left[3xa + \frac{Ba}{2}\right] = \mu\left(\frac{3D_1}{a^4} - \frac{n}{2\mu} - \frac{2A_1}{a^4}\right).$$

После решения системы видим, что скорость движения жидкости на бе
нечности относительно капли равна

$$v_\infty = -\frac{a}{\mu}\frac{v_0 \varepsilon H}{c}\frac{(\mu + \mu')}{(3\mu' + 2\mu)},$$

где v_0 находится по формуле (2). Окончательно получаем

$$v_\infty = -\frac{ga^3}{3\mu}\frac{\varepsilon H}{c}\frac{(\mu + \mu')(\rho - \rho')}{(3\mu' + 2\mu)\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon}{\varkappa}\right)},$$

Для оценки этой величины рассмотрим падение ртутных капель в г
церине в поле $H = 10^5$ *гаусс*.

Выбрав $\varepsilon = 10^{-5}$ С/*см*^{2}, $a = 0{,}1$ *см*, находим, что скорость $F \approx 10^{-2}$ *см*/

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрено движение ртутных капель в электролите, ко
вся система помещена в поле тяжести и в магнитное поле. Расчет, провед
ный в системе, где капля покоится, дает следующий результат: кр
вертикального падения в поле тяжести возникает добавочное движе
капли в направлении, перпендикулярном как полю тяжести, так и м
нитному полю. Получено значение для скорости движения и оценена
величина.

Московский инженерно-физический институт

Поступила
30. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

3. Г. Левич, Физико-химическая Гидродинамика, ГИТТЛ, М., 1952.

E MOTION OF MERCURY DROPS IN A GRAVITATIONAL AND A MAGNETIC FIELDS

V. G. Levich and *V. A. Myamlin* (*Moscow*)

Summary

The fall of mercury drops in an electrolyte has been studied, when the system is ed in gravitational and magnetic fields.

Calculation carried out for a system where the drop is at rest has yielded the following lts. Interaction between the magnetic field and electrical current flowing in the system s to an additional motion of the liquid with respect to the drop in a direction perlicular to the both gravity and the magnetic fields.

A formula has been obtained for the velocity of this motion, and the magnitude of latter has been estimated.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

VI. СИСТЕМА Ag—Cd

Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная

В предыдущих статьях [1] помещены результаты наших исследо ний коррозионной стойкости в различных средах твердых раство металлов систем: Cd — Hg, In — Pb, Bi — Sb, Cu — Ni и Mg — где было показано, что у легкоплавких сплавов с оживленной диффуз атомов при комнатной температуре могут проявляться границы кор зионной стойкости, так же как это наблюдается у сплавов с практиче отсутствующей диффузией атомов при комнатной температуре.

Границы коррозионной стойкости у исследованных сплавов, кр медно-никелевых, могут проявляться в том случае, когда на поверхно сплава под влиянием коррозионной среды создаются условия для фор рования антикоррозионного поверхностного слоя, предохраняющего осн ной состав сплава от разрушения.

Формирование антикоррозионного слоя на поверхности сплава в следуемой среде зависит от скорости коррозионного разрушения крист лической решетки, различной скорости растворения компонентов, вхо щих в сплав, и необходимой для перегруппировки атомов компонен в поверхностном разрыхленном слое избыточой энергии химичес процессов, возникающих при коррозии.

Границы коррозионной стойкости сплавов с высокой температу плавления, как, например, у Cu—Ni сплавов, могут проявляться за с внутренней пассивности сплава или образования поверхностного с из атомов стойкого компонента после перехода с поверхности сплава в твор атомов нестойкого компонента.

Предложены и другие объяснения механизма образования на пове ности твердого раствора защитного поверхностного слоя, предохран щего сплав от коррозии.

Л. Граф [2], например, считает, что под воздействием коррозионной среды ат стойкого компонента сплава, потерявшие связь с другими атомами решетки, могут и зироваться и переходить в раствор, после чего вытесняться из раствора атомами м стойкого компонента, обмениваясь с ним зарядами и осаждаясь на поверхности спл образуя поверхностный слой из атомов стойкого металла. Для выяснения причин, вли щих на проявление границ коррозионной стойкости твердых растворов металлов, яснения возможного механизма перехода атомов металлов с поверхности в раств последующего вытеснения атомов стойкого металла на поверхность сплава, а также разование защитного поверхностного слоя из атомов стойкого компонента, мы иссл вали коррозионную стойкость Ag — Cd сплавов в растворах хлоридов.

Диаграмма фазовых превращений Ag — Cd представляет ряд твердых раствор соединений между металлами.

Первые работы по исследованию диаграммы фазовых превращений Ag — C дали однозначных результатов [3—5]. Более детальные исследования этой сис были проведены Бруни и Кверцигом [6], которые обнаружили соединения Ag $AgCd_4$. Г. И. Петренко и А. С. Федоров [7] допускают возможность существования динений AgCd, Ag_2Cd_3, $AgCd_3$ и $AgCd_4$. Эти же авторы [8] на основании исследовани каленных образцов Ag — Cd сплавов отрицали существование соединения Ag Существование указанных соединений было подтверждено на основании термиче и микроскопических исследований Френкелем и Вольфом [9].

Рентгенографические исследования структур кристаллических фаз и выяснение

ırевращения в твердом состоянии Ag — Cd сплавов были проведены многими ис-
ателями [10, 11].

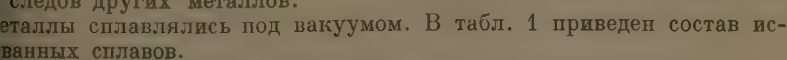
а основании результатов измерения электропроводности Ag — Cd сплавов
Курнаков и А. И. Глазунов [12] установили существование пяти твердых фаз, из
оединение AgCd характеризуется максимумом электропроводности и высоким
ратурным коэффициентом сопротивления. Установлено [13], что соединение AgCd
уется вследствие превращения в твердом состоянии.

огими исследователями были изучены свойства Ag — Cd сплавов в твердом со-
ии: твердость определена Н. С. Курнаковым и А. И. Глазуновым [12], теплопро-
сть и электропроводность изучены Зед-
ом [14]. Также были проведены работы
ю изучения потенциалов этих сплавов
7].

езультаты измерений потенциалов
дов Ag — Cd сплавов двух серий
тавлены на рис. 1. Скачок потен-
а на кривой *1* при 60 ат.% Ag ука-
ет на образование соединения
d_3; второй скачок при 80 ат.%
соответствует соединению $AgCd_4$,
торой кривой наблюдается скачок
циала при 50 ат.% компонентов,
соответствует образованию соедине-
AgCd.

ля изготовления Ag — Cd сплавов
ользовались исходными металлами
кой степени чистоты. Кадмий имел
і меди и свинца, найденные спек-
ным анализом; серебро не содер-
следов других металлов.

Рис. 1. Величины потенциалов Ag — Cd сплавов двух серий: *1* — потенциалы закаленных сплавов; *2* — потенциалы медленно охлажденных сплавов



еталлы сплавлялись под вакуумом. В табл. 1 приведен состав ис-
ванных сплавов.

тжиг сплавов производился в течение 32 час. при 280—870° С.

риготовленные Ag — Cd сплавы с 3% Ag имели цвет кадмия, при
жании 20—25% Ag более светлый серебристый цвет; при содержании
40—75% Ag цвет сплавов изменялся от розового до малинового, переходящего в золотистый после 75% Ag.

Таблица 1

Содержание Ag в сплавах, ат.%	Найдено по анализу, % Ag
—	—
3	2,4
20	20,02
25	24,85
40	39,63
50	52,3
75	74,5
100	100,0

оимечание. Испытывался также
й кадмий (№ 1).

Изменение цвета Ag—Cd сплавов во время коррозионных испытаний может служить показателем образования сплава нового состава; особенно ярко это должно проявляться при формировании антикоррозионного слоя на поверхности сплава. Образование нового состава на поверхности сплава, отличного от состава основного сплава, может произойти за счет перегруппировки оставшихся атомов на поверхности сплава после частичного перехода в раствор одного из компонентов сплава. Это может
ить наглядным подтверждением предположения о формировании
коррозионного поверхностного слоя на границе сплав — раствор,
ет перегруппировки атомов.

качестве коррозионных сред для изучения стойкости Ag — Cd спла-
ами взяты 5%-ный раствор HCl и 3%-ный раствор NaCl. В этих средах
шо растворяется кадмий и не растворяется серебро. Коррозионные
тания производились при комнатной температуре.

По появлению осадка хлористого серебра имеется возможность л
определить, будут ли в раствор переходить кадмий и серебро, или
кадмий. Это является характерной особенностью поведения исследу

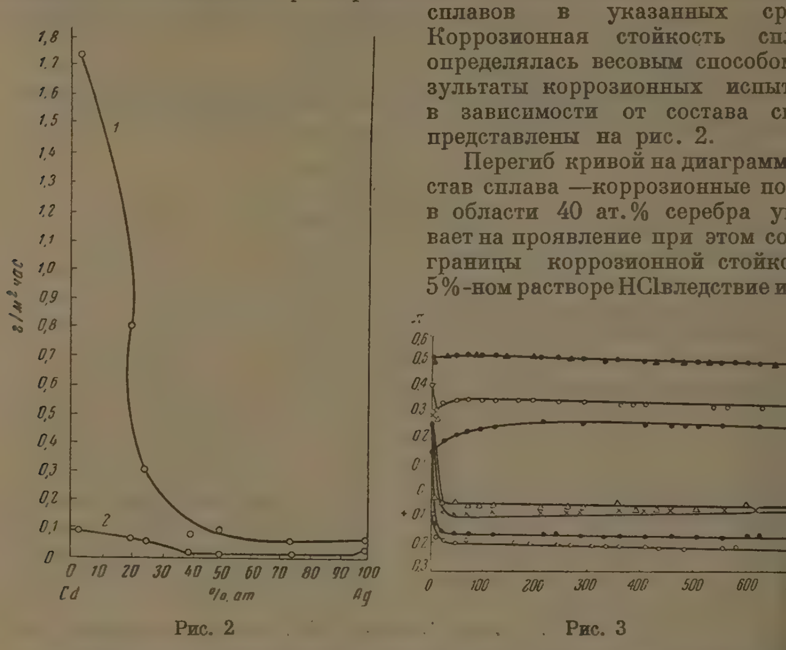


Рис. 2 Рис. 3

сплавов в указанных ср
Коррозионная стойкость спл
определялась весовым способом
зультаты коррозионных испыт
в зависимости от состава сп
представлены на рис. 2.

Перегиб кривой на диаграмм
став сплава —коррозионные по
в области 40 ат.% серебра у
вает на проявление при этом со
границы коррозионной стойкс
5%-ном растворе HCl вследствие и

Рис. 2. Зависимость потери в весе от состава: *1* — в 5%-ном растворе Н
2 — в 3%-ном растворе NaCl

Рис. 3. Кривые потенциал — время 5% HCl. *1* — Cd, *2* — сплав 3 ат. % Ag, *3* —
20 ат. % Ag, *4* — сплав 25 ат. % Ag, *5* — сплав 40 ат. % Ag, *6* — сплав 50 ат. %
7 — сплав 75 ат. % Ag, *8* — Ag

сивного растворения сплавов с небольшим содержанием Ag и медлен
растворения сплавов с высоким содержанием Ag. Менее четкое прояв
границы коррозионной стой
наблюдается в 3%-ном растворе
вследствие медленного рас
сплавов.

Таблица 2

№ образцов	Потеря в весе через 1000 час., г.	Найдено по анализу	
		Cd	Ag
1	1,48	1,48	—
2	0,30	0,36	—
3	0,115	0,115	—
4	0,035	0,025	—
5	0,0064	0,0077	—
6	0,0091	0,01	—
7	0,0014	Следы	—
8	0,0012	—	0,012

Составу сплава при 40 ат.
ребра на диаграмме фазовых
вращений соответствует соеди
Ag_2Cd_3, благодаря коррози
стойкости которого должна п
ляться вышеупомянутая гра

Результаты произведенног
лиза растворов соляной кисло
сле коррозии Ag — Cd сплав
мещены в табл. 2.

Аналогичные данные получены при анализе раствора NaCl посл
розии в нем Ag — Cd сплавов. В растворе осадок AgCl не обнаруж

Результаты анализа показывают, что при коррозионном разру
кристаллических решеток Ag — Cd сплава в раствор переходит ка
атомы же серебра остаются на поверхности сплава.

'ак, серебристая поверхность Ag — Cd сплава с содержанием 20—25% ри длительном испытании в 5%-ном растворе HCl при комнатной темпе-ре приобретает розовый цвет, похожий на цвет сплава с содержанием т.% серебра. Это наглядно показывает, что на границе сплав — рас- под влиянием происходящих процессов начинается формирование коррозионного поверхностного слоя с толщиной, приближающейся к

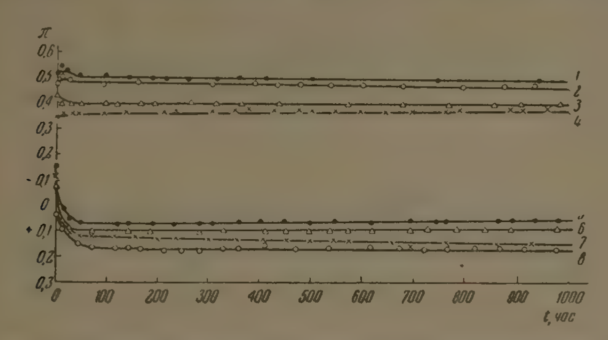


Рис. 4. Кривые потенциал — время в 3%-ном растворе NaCl. *1* — Cd, *2* — сплав 3 ат. % Ag, *3*— сплав 20 ат. % Ag, *4*— сплав 25 ат.% Ag, *5* — сплав 40 ат. % Ag, *6*— сплав 50 ат.% Ag, *7* — сплав 75 ат. % Ag, *8* — Ag

} полном соответствии с результатами коррозионных испытаний дятся величины потенциалов корродирующих сплавов серебро — кад- измеренные в 5%-ном растворе и 3%-ном растворе NaCl.

'езультаты величин потенциалов одирующих Ag — Cd сплавов эемени в 5%-ном растворе HCl ставлены на рис. 3.

отенциалы сплавов, богатых се-ом, сгруппированы возле потен-а чистого серебра; богатых кад-,— возле кадмия, а потенциалы вов с содержанием 20—25 ат.% ра располагаются между по-иалами кадмия и серебра.

3%-ном растворе NaCl (рис. 4) щиалы корродирующих сплавов ержанием от 0 до 25 ат.% серебра лижаются по величине к потен-у чистого кадмия, потенциалы одирующих сплавов с содержа-40 ат.% серебра и выше при-аются к потенциалу серебра.

а рис. 5 показана зависимость овившихся потенциалов от соста-лавов серебра с кадмием, первая ля для 3%-ного раствора NaCl, я 5% HCl. Как видно из рисун-раница коррозионной стойкости -ном растворе NaCl и 5%-ном растворе HCl обнаруживается при со-ании в Ag — Cd сплаве 40 ат.% серебра.

Рис. 5. Зависимость установившегося потенциала от состава сплава: *1*—в 3%-ном NaCl, *2* — в 5%-ном растворе HCl

змерением микротвердости на приборе ПМТ-3 при различных на-

грузках определялась толщина разрыхленного слоя на поверхности A
Cd сплавов до и после коррозии. Величина разрыхленного поверх
ного слоя у Ag — Cd сплавов с содержанием серебра до 40 ат.% р
1,5 μ; при содержании серебра 40—100 ат.% величина поверхностного
рыхленного слоя приближается к 1 μ.

После коррозии в 3%-ном растворе NaCl толщина поверхност
разрыхленного слоя у Ag — Cd сплавов с содержанием серебра до 40
уменьшилась до 1 μ у сплавов с содержанием серебра выше 40 ат.%
личилась до 2 μ. После коррозионных испытаний в 5%-ном растворе HC
щина поверхностного слоя у сплавов с содержанием до 40 ат.% сер
увеличилась до 2 μ, а у сплавов с более высоким содержанием сер
мало изменилась.

ВЫВОДЫ

1. Исследована коррозионная стойкость Ag — Cd сплавов мет
определения весовых потерь в 5%-ном растворе HCl и 3%-ном растворе
при комнатной температуре. Произведено измерение потенциалов к
дирующих сплавов.

Методом измерения микротвердости определялась толщина ра
ленного поверхностного слоя сплава до и после коррозии.

2. В 5 %-ном растворе HCl и 3%-ном растворе NaCl в области 40 ат.
ребра у Ag — Cd сплавов обнаруживается резкое уменьшение весовы
терь, что указывает на возникновение границ коррозионной стойк
вероятно, за счет образования антикоррозионного поверхностного
из частиц стойкого соединения Ag_2Cd_3.

3. Величины потенциалов корродирующих сплавов, измеренн
процессе коррозионных испытаний в 5%-ном растворе HCl и 3%-ном
творе NaCl, представленные на диаграмме состав сплава—потенци
также резко изменяются при содержании в сплаве 40 ат.% серебра.

4. Результаты анализов растворов после коррозии показываю
с поверхности Ag — Cd сплавов в раствор переходит кадмий.

Таким образом, образующийся на поверхности сплава антикор
онный поверхностный слой из частиц стойкого соединения Ag_2Cd_3
дохраняет сплав от проникновения ионов хлора, чем обеспечив
проявление границ коррозионной стойкости.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической
химии
Киев

Поступила
5. VII. 195

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан, Журн. физ. химии, 30, 651,
Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная, Журн. физ. хими
1267, 1956.
2. Л. Граф, Вест. науки и техники, № 5, 11, 1933.
3. H. Gantier, C. R., 129, 172, 1896.
4. T. Kirk-Rose, Proc. Roy. Soc. L., 74, 218, 1905.
5. E. Macy, Zs. phys. Chem., 50, 207, 1905.
6. G. Bruny u. E. Quercigh, Zs. anorg. Chem., 68, 198, 1910.
7. G. J. Petrenko u. A. S. Fedorow, Zs. anorg. Chem., 70, 157, 1911.
8. G. J. Petrenko u. A. S. Fedorow, Zs. anorg. Chem., 71, 215, 1911
9. W. Fraenkel u. A. Wolf, Zs. anorg. Chem., 189, 145, 1930.
10. H. Astrand u. A. Westgren, Zs. anorg. Chem., 175, 90, 1928.
11. E. Owen, J. Rogers, J. Guthrei, Journ. Inst Met. L., 65, 457, 1939
12. Н. С. Курнаков и А. И. Глазунов, ЖРФ-ХО, 44, 1006, 1912.
13. J. Hedvall u. U. Rosen, Zs. anorg. Chem., 229, 416, 1936.
14. E. Sedström, Ann. Phys., 59, 134, 1919.
15. R. Kremman u. H. Ruderer, Zs. Metallkunde, 12, 209, 1920.
16. E. Schreiner, Zs. anorg. Chem., 125, 173, 1922.
17. E. Schreiner u. K. Seljesaeter, Zs. anorg. Chem., 137, 389, 1924.

DIES IN THE CORROSION RESISTANCE OF SOLID METALLIC SOLUTIONS

VI. THE SYSTEM Ag—Cd

N. N. Gratsianskiĭ and *P. F. Kaluzhnaya* (*Kiev*)

Summary

this investigation the corrosion resistance of Ag-Cd alloys has been studied by ining the loss in weight in 5% HCl and 3% NaCl solutions at room temperatures. rrently measurements were made of the corrosing alloy potentials. For both ns the Ag-Cd alloys revealed in the region of 40 at.% Ag an abrupt change in rve in the direction of diminishing weight loss, indicating the formation of cor- resistant boundaries. The alloy composition-potential curves also showed a sharp in potential at the 40% Ag. alloy content.

e results of analysis showed that owing to extraction from the alloy surface cadmium es, whereas the silver remains on the surface, enriching the alloy in its content. n lengthy exposure of the Ag—Cd alloys to 5% HCl solution the silver color of oy surface assumes a rose hue similar to the color of the alloy with a 40 at. % Ag t. The thickness of the surface layer approaches 1 μ. This clearly shows that in the layer bounding with the corrosive solution new crystal lattices are formed in of the deformed ones.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

III. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАН ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ И УРАВНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

В. Г. Плюснин и А. П. Лысенко

В предыдущих статьях [1—2] указывалось, что соотношение м константами скорости образования алкилбензолов устанавливаетс выходам отдельных алкилбензолов, полученных при различных м ных соотношениях. Следовательно, от точности разделения а бензолов будет зависеть и точность в определении соотношения м константами скорости. При этом очевидно, что чем больше ступеней в последовательной реакции, тем менее точно могут быт тановлены соотношения между константами скорости образова особенности последних из возможных алкилбензолов.

В связи с указанным было проведено уточнение соотношения м константами скорости образования изопропилбензолов по резуль алкилирования изопропилбензола пропиленом. В этом случае ступеней последовательной реакции равно трем — на одну ст меньше, чем в случае с бензолом.

Для алкилирования был взят изопропилбензол, выделенный из ского продукта путем ректификации.

Он обладал следующими свойствами: т. кип. при 760 *мм* рт. ст. 1 мол. вес, определенный криоскопическим методом, 119,5; d_4^{20} 0 n_D^{20} 1,4908; йодное число равно нулю.

Алкилирование проводилось 98% пропиленом, полученным из из пилового спирта путем его дегидратации над окисью алюминия. П алкилирования изопропилбензола пропиленом осуществлялся в т аппарате, что и бензола [2]. Скорость поступления пропилена в р поддерживалась постоянной около 100 *г* на 1 *кг* изопропилбензола Метод исследования продуктов алкилирования был принят тот ж и в случае с бензолом.

В табл. 1 представлен состав катализатов, полученных при разл молярных соотношениях пропилен — бензол n.

Из сравнения результатов табл. 1 видно, что расхождение ними невелико, но возрастает по мере увеличения молярного соотно Последнее связано с тем, что часть пропилена полимеризовалась цессе алкилирования. По уравнению баланса, приведенному в [2 определен процент полимеризовавшегося пропилена Δy в каждом Результаты приводятся в табл. 2. В этой же таблице с учетом проце лимеризовавшегося пропилена приводится исправленное молярное ношение n_1, соответствующее фактическому расходу пропилена на зование только алкилбензонов.

Зависимость исправленного молярного соотношения n_1 от фа ского n близка к прямой, выраженной уравнением:

$$n_1 = 0{,}87\ n.$$

Таблица 1

в катализата при алкилировании изопропилбензола пропиленом при различных молярных соотношениях пропилен — изопропилбензола

рное ошение n	Состав, вес. %				Олефин	
	P_1	P_2	P_3	P_4	израсходовано	получено по балансу
240	73,4	22,1	4,5	0,0	7,6	7,6
296	67,5	27,7	4,5	0,0	9,0	9,0
460	53,2	38,5	6,1	2,2	13,6	13,6
880	25,9	54,4	14,3	4,4	23,3	22,2
030	19,5	53,4	20,0	6,1	25,8	25,2
050	19,3	52,6	21,0	7,1	26,0	25,9
270	11,8	51,1	29,5	7,6	30,4	29,3
400	8,9	46,6	33,5	11,0	32,5	31,5
650	4,0	40,6	38,7	16,5	36,4	34,9
810	2,3	35,6	40,1	22,0	38,7	37,0
980	1,9	26,5	46,0	25,6	40,8	38,9
160	1,1	18,2	47,0	33,7	42,8	41,4
560	—	8,0	39,1	52,9	47,4	45,3
940	—	1,7	25,8	72,5	51,0	48,2
200	—	1,5	14,0	84,5	53,1	49,5

[р и м е ч а н и е. Индекс при P указывает число алкильных групп в бензоль-ядре. В последних графах этой таблицы приводится содержание пропилена в ктах алкилирования, рассчитанное исходя из фактического расхода пропилена цессе алкилирования, и содержание пропилена, рассчитанное, исходя из состава ата.

табл. 2 приводится пересчитанный состав алкилбензолов в весовых центах за вычетом полимеров, который и использован ниже для выявле-

Таблица 2

в катализата за вычетом полимеров для системы изопропилбензол—пропилен

n	n_1	P_1	P_2	P_3	P_4	Δy
,24	0,22	74,0	22,2	3,8	0,0	0,8
,29	0,28	68,2	28,0	3,7	0,0	0,8
,46	0,44	53,5	38,7	6,1	1,6	0,6
,88	0,80	26,4	55,3	14,5	3,8	1,6
,03	0,96	19,7	54,0	21,0	5,3	1,5
,05	0,98	19,5	53,5	21,5	5,6	1,6
,27	1,12	12,2	52,5	30,2	5,1	2,4
,40	1,26	9,2	47,7	34,2	8,9	2,2
,65	1,46	4,1	41,8	39,8	14,3	2,8
,81	1,64	2,4	36,5	41,1	20,0	2,4
,98	1,71	2,0	27,7	48,0	22,4	4,1
,16	1,76	1,1	19,3	49,6	30,0	5,2
,56	2,15	—	8,4	41,0	50,6	4,6
,94	2,38	—	1,8	27,2	71,0	5,2
,20	2,44	—	1,5	15,0	83,4	6,8

соотношения констант скорости образования изопропилбензолов и да уравнений состава продуктов алкилирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При алкилировании изопропилбензола пропиленом возможно заме-ие только трех водородных атомов в молекуле изопропилбензола. Сле-тельно, для этого случая следует взять только первые четыре урав-я из системы уравнений (10), приведенных в [1].

Используя эти уравнения и метод, принятый при обработке резуль-в по алкилированию бензола пропиленом, приведенный в [2], было

установлено, что наиболее близко к опытным данным табл. 2 подх следующие соотношения констант скорости образования изопропил золов:

$$k_2 : k_3 : k_4, \text{ как } 1:0,4:0,2.$$

При этих соотношениях молярный состав системы выражается сл ющими уравнениями:

$$c_1 = 100\,e^{-kt};$$
$$c_2 = 100\,(1,666\,e^{-0,4kt} - 1,666\,e^{-kt});$$
$$c_3 = 100\,(2,5\,e^{-0,2kt} - 3,333\,e^{-0,4kt} + 0,823\,e^{-kt}),$$
$$c_4 = 100\,(1 - 2,5\,e^{-0,2kt} + 1,666\,e^{-0,4kt} - 0,166\,e^{-kt}),$$
$$\sum_{c_1}^{c_4} \bar{c} = 100.$$

Так как молярное соотношение

$$n_1 = \frac{c_2 + 2c_3 + 3c_4}{100},$$

то, подставляя в это уравнение соответствующие значения, получаем з симость молярного соотношения n_1 от kt в виде

$$n_1 = 3 - 0,5\,e^{-kt} - 2,5\,e^{-0,2kt}.$$

Величины n_1 при различных значениях kt приводятся в табл. 3

Таблиц

kt	0,5	0,8	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
n_1	0,43	0,65	0,77	1,32	1,60	1,87	2,2

На рис. 1 и 2 представлены кривые состава системы при алк ровании изопропилбензола пропиленом в молярных и весовых проце

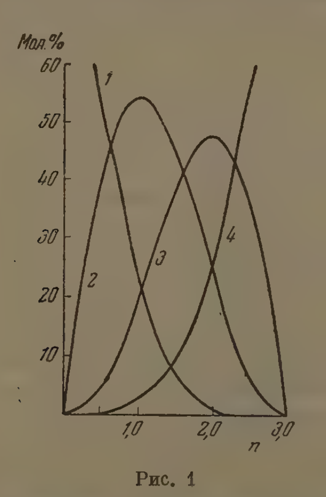


Рис. 1

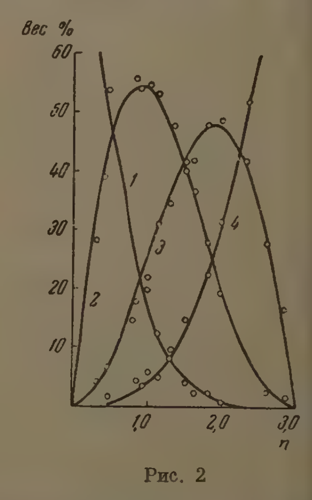


Рис. 2

в зависимости от молярного соотношения n_1, рассчитанные по уравне (1), (2) и (4). На рис. 2 нанесены также экспериментальные точки, вз из табл. 2. Как видно по расположению точек около теоретических

.., сходимость вполне удовлетворительная, что указывает на правильно ранное соотношение констант скорости образования изопропилбен-ов.

В [2] по результатам алкилирования бензола пропиленом приводи-ь следующее соотношение констант скорости образования изопропил-золов

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4, \text{ как } 1 : 0{,}8 : 0{,}3 : 0{,}15. \quad (5)$$

результатам же алкилирования изопропилбензола пропиленом, как .зывалось выше, получено соотношение констант скорости образования

$$k_2 : k_3 : k_4, \text{ как } 1 : 0{,}4 : 0{,}2. \quad (6)$$

Учитывая это соотношение и то, что $k_2 = 0{,}8\ k_1$, уточненное соот-пение скорости замещения водородов в бензольном ядре изопропиль-ми группами представляется в виде

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4, \text{ как } 1 : 0{,}8 : 0{,}32 : 0{,}16. \quad (7)$$

Уравнения состава продуктов алкилирования при данном соотноше-і представляются в виде:

$$\begin{aligned} c_0 &= 100\ e^{-kt}; \\ c_1 &= 100\,(5\ e^{-0{,}8\,kt} - 5\ e^{-kt}); \\ c_2 &= 100\,(2{,}45\ e^{-0{,}32\,kt} - 8{,}33\ e^{-0{,}8\,kt} + 5{,}88\ e^{-kt}); \quad (8) \\ c_3 &= 100\,(2{,}98\ e^{-0{,}16kt} - 4{,}90\ e^{-0{,}32\,kt} + 4{,}17\ e^{-0{,}8\,kt} - 2{,}24\ e^{-kt}); \\ c_4 &= 100\,(1 - 2{,}98\ e^{-0{,}16\,kt} + 2{,}45\ e^{-0{,}32\,kt} - 0{,}83\ e^{-0{,}8\,kt} + 0{,}36\ e^{-kt}); \end{aligned}$$

ісимость n от kt

$$n = 4 - 2{,}98\ e^{-0{,}16\,kt} - 1{,}67\ e^{-0{,}8\,kt} + 1{,}5\ e^{-kt}.$$

Сравнивая результаты по соотношению констант скорости замещения эмов водорода в бензольном ядре изопропильными группами, установ-нные по результатам алкилирования бензола и изопропилбензола опиленом, видно, что расхождения между ними не велики. Однако этношение (7) следует считать более точным по причинам, рассмот-нным выше.

Очевидно, еще более точное соотношение между константами скорости жно было бы получить, имея результаты исчерпывающего алкилирова-я диизопропилбензола.

ВЫВОДЫ

1. На основе экспериментального материала по алкилированию бен-ла и изопропилбензола пропиленом уточнено соотношение между кон-антами скорости образования изопропилбензолов.

2. Приводятся уточненные уравнения состава продуктов алкилиро-ния бензола и изопропилбензола пропиленом.

Уральский филиал
Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
9. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

В. Г. Плюснин и Н. М. Родигин. Журн. физ. химии, 31, 2066, 1957.
В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко и Е. Н. Бабин, Журн. физ. химии, 31, 2229, 1957.

CORRELATIONS IN THE ALKYL SUBSTITUTION OF HYDROGEN IN THE BENZENE RING

III. THE RELATION BETWEEN THE CONSTANTS OF THE RATES OF FORMATION OF ISOPROPYLBENZENES AND THE EQUATIONS FOR THE COMPOSITION OF THE PRODU OF THE ALKYLATION OF ISOPROPYLBENZENE BY PROPENE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN FLUORIDE

V. G. Plusnin A. P. Lysenko *(Sverdlovsk)*

Summary

Based on experimental data on the alkylation of benzene and isopropylbenzene propylene a more precise relation has been obtained between the constants for rates of formation of the isopropylbenzenes. More precise equations are presented for composition of the products of alkylation of benzene and isopropylbenzene by propyl

К ТЕОРИИ ОГРАНИЧЕННОГО КРИСТАЛЛА ТИПА NaCl

В. Ф. Конусов

При решении ряда вопросов теории кристаллической решетки обычно исходят редставления о бесконечных по своим размерам кристаллах. Учет ограниченности сталла проводится лишь при решении специальных вопросов, связанных с поверхно-ыми явлениями, при этом одной из важнейших характеристик состояния поверхност-частиц принимается поверхностная энергия кристалла. Энергетическая неэквива-ность частиц поверхности внутренним частицам кристалла приводит к некоторому нению расстояний между частицами, близкими к поверхности, по сравнению с по-нной решетки бесконечного кристалла. Этот эффект неоднократно рассчитывался 3] и охватывает, по-видимому, не более двух — трех межплоскостных расстоя-у поверхности кристалла. Никольсоном [4], однако, было экспериментально уста-ено для ионных кристаллов NaCl и MgO, что постоянные решеток существенно сят от их размеров, причем эта зависимость может быть обнаружена уже при ли-ых размерах кристалликов порядка 600Å. Отсюда Никольсон делает вывод о том, граниченность кристалла влияет не только на междучастичные расстояния вблизи иц, но и на расстояния между частицами по всему кристаллу. Этот объемный кт объясняется им путем введения понятия о поверхностном натяжении. Однако такой объемный эффект имеет место, то он должен обнаружиться при рассмот-и ограниченного кристалла, как механической системы взаимодействующих частиц.

Предполагая рассматривать в дальнейшем кристалл типа NaCl, аппроксимируем гию междучастичного взаимодействия двухчленной формулой Борна

$$\varphi(r) = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{A}{r^9}, \tag{1}$$

· — расстояние между ионами, A — константа взаимодействия.

Ввиду того что энергия сил отталкивания весьма быстро уменьшается с расстоя-, при расчетах второй член в (1) будем учитывать только при взаимодействии айших соседей. Обозначая через d_0 постоянную бесконечной решетки и вычисляя щиальную энергию этой решетки, из условия минимума энергии находим

$$A = \frac{e^2 k d_0^8}{6 \cdot 9}, \tag{2}$$

= 1,7574... — коэффициент Маделунга.

Будем исходить из того, что ограниченность кристалла приводит к некоторому из-нию междучастичных расстояний вблизи границ кристалла (поверхностный эффект) бщему изменению параметров элементарной ячейки (объемный эффект). Точное ние задачи о равновесном расположении частиц в ограниченном кристалле связано ьма громоздкими вычислениями. В первом приближении не учитывая весьма твой поляризации граничных частиц [3], можно считать поверхностный эффект брежимо малым. Так, например, рассматривая полубесконечный кристалл NaCl, ченный плоскостью (100), из условий минимума потенциальной энергии получаем нечную систему уравнений, дающую возможность определить межплоскостные яния решетки в направлении, перпендикулярном поверхности. Эта система уравнений т быть решена, как угодно точно, обычным итеративным методом. Используя взаимодействия (1), нами было получено $r_1 = 0{,}997900\, d_0$; $r_2 = 1{,}000045\, d_0$; $1{,}000000 d_0$, где $r_i\ (i = 1,2,...)$ — межплоскостные расстояния, считая от поверх-кристалла. Таким образом поверхностный эффект охватывает всего лишь одно лоскостное расстояние, и изменение составляет 0,21% от постоянной решетки. а вероятно, что изменения междучастичных расстояний вблизи ребер и углов алла будут более значительными, однако вклад от этих изменений в энергию мы, если общее число частиц не слишком мало, вряд ли будет велик. Поэтому альнейших расчетах поверхностный эффект нами не учитывается, и потенциальная ия системы представляется в виде функции от параметров элементарной ячейки.

ассмотрим сначала три частных случая огранки кристалла NaCl. дает возможность решить задачу об ограниченном кристалле в форме оугольного параллелепипеда, образованного плоскостями (100).

Кристалл в форме куба. Рассмотрим ионный крист NaCl в форме куба, ограниченного плоскостями (100) и содержа n_1^3 частиц.

В этом случае электростатическая часть энергии (если n_1 не слип мало), согласно [5], запишется в виде

$$\frac{e^2}{d_1} E(n_1) = \frac{e^2}{d_1}(c_3 n_1^3 + c_2 n_1^2 + c_1 n_1 + \cdots),$$

где $c_3 = -k/2$; $c_2 = 0{,}1957$; $c_1 = 0{,}131$; d_1 — постоянная решетки.

Вычисление неэлектростатической части выполняется элемента Число взаимодействий между ближайшими частицами в направле одного из ребер куба, очевидно, равно числу междучастичных расс ний в ребре куба $(n_1 - 1)$, умноженному на число частиц в плоскости ни куба (n_1^2). Таким образом общее число взаимодействий между бли шими частицами равно $3n_1^2\ (n_1 - 1)$. Принимая во внимание (1), (2) и для полной потенциальной энергии получаем следующее выражени

$$U(n_1, d_1) = \frac{e^2}{d_1} E(n_1) + \frac{e^2 k}{18} \frac{d_0^8}{d_1^9}(n_1^3 - n_1^2).$$

Равновесное состояние d_1 определится из условия минимума эне $\partial U(n_1, d_1)/\partial d_1 = 0$. Дифференцируя (4), имеем

$$-\frac{e^2}{d_1^2} E(n_1) - \frac{e^2 k}{2} \frac{d_0^8}{d_1^{10}}(n_1^3 - n_1^2) = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{d_1}{d_0}\right)^8 = \frac{n_1^3 - n_1^2}{E(n_1)} c_3.$$

Вводя обозначения $x_1 = d_1/d_0$, $\alpha_1 = 1\ n_1$, находим из (5) после ложения в ряд по α_1

$$x_1 = 1 - 0{,}09700\ \alpha_1 - 0{,}0359\ \alpha_1^2 + \cdots$$

Бесконечная плоская плита. Пусть кристалл имеет ф бесконечной плиты, ограниченной плоскостями (100). Будем счит что такая плита состоит из n_1 кристаллических плоскостей. Испол симметрию задачи введем следующие параметры элементарной яче d_2 — кратчайшее расстояние между частицами в каждой из n_1 беск ных плоскостей, d_1 — расстояние между плоскостями. Общая элек статическая энергия системы запишется в виде

$$N\left[\frac{1}{2} n_1 \psi(0) + \sum_{l=1}^{n_1 - 1}(n_1 - l)\psi(d_1 l)\right],$$

где $\psi(0)$ — энергия взаимодействия одного из ионов кристалличе плоскости со всеми остальными ионами этой же плоскости, $\psi(d_1$ энергия взаимодействия ионов кристаллической плоскости с ионом, ходящимся на расстоянии $d_1 l$ от плоскости, N — число ионов в ка кристаллической плоскости. Согласно методу, разработанному М лунгом:

$$\psi(0) = -\frac{e^2}{d_2} a = -\frac{e^2}{d_2}\left[2 \ln 2 - 8 \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} K_0[\pi(2l_2 - 1) l_1](-1)^{l_1}\right],$$

$K_0(x)$ — функция Бесселя от мнимого аргумента, а

$$\psi(d_1 l) = \frac{2e^2}{d_1}(-1)^l \sum_{m_1, m_2} \frac{e^{-nl\frac{d_1}{d_2}\sqrt{m_1^2+m_2^2}}}{\sqrt{m_1^2+m_2^2}}, \qquad (9)$$

m_1, m_2 — целые нечетные числа.

Неэлектростатическая часть энергии согласно [1], по аналогии с (7), шется в виде

$$\frac{e^2k}{6\cdot 9d_0}\left(\frac{d_0}{d_2}\right)^9\left[2n_1 + (n_1-1)\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^9\right]. \qquad (10)$$

Вводя величины $x = d_1/d_2$, $x_1 = d_1/d_0$, $x_2 = d_2/d_0$ из (7) и (10), учаем полную потенциальную энергию, отнесенную к одной частице

$$U(d_1, x_1, x_2) = \frac{e^2}{d_0}\left\{-\frac{1}{x_2}\left[\frac{1}{2}a - \sum_{l=1}^{n_1-1} 2(-1)^l(1-\alpha_1 l)\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\sum_p \nu_p^{(0)}\frac{e^{-\pi l x\sqrt{p}}}{\sqrt{p}}\right] + \frac{k}{9\cdot 6}\frac{1}{x_2^9}\left[2 + (1-d_1)\frac{1}{x^9}\right]\right\}, \qquad (11)$$

числа p и $\nu_p^{(0)}$ определены формулой:

$$\nu_p^{(0)} = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1^2+m_2^2=p}} 1. \qquad (12)$$

Уравнения равновесия найдутся из условий минимума энергии отноельно x и x_2. Беря частные производные по x и x_2 от (11), получаем

$$\frac{1}{2}a - \sum_{l=1}^{n_1-1} 2(-1)^l\cdot(1-l\alpha_1)\sum_p \nu_p^{(0)}\frac{e^{-\pi l x\sqrt{p}}}{\sqrt{p}} -$$

$$-\frac{k}{6}\frac{1}{x_2^8}\left[2 + (1-\alpha_1)\frac{1}{x^9}\right] = 0; \qquad (13)$$

$$-\sum_{l=1}^{n_1-1} 2n(-1)^l l(1-l\alpha_1)\sum_p \nu_p^{(0)} e^{-\pi l x\sqrt{p}} - \frac{k}{6}\frac{1}{x_2^8}(1-\alpha_1)\frac{1}{x^{10}} = 0.$$

Решение этой системы уравнений целесообразно искать в виде рядов α_1. Заметим, что ввиду быстрого уменьшения функций $e^{-\pi l x\sqrt{p}}$ с ростом l ммирование по l в (13) можно распространить до бесконечности. Подвляя в (13) предполагаемые решения $x = x(\alpha_1)$, $x_2 = x_2(\alpha_1)$ и дифференруя полученные тождества по α_1, а затем полагая в (13) первых и втох производных от (13) $\alpha_1 = 0$, получаем две системы линейных уравний относительно $(dx/d\alpha_1)_0$, $(dx_2/d\alpha_1)_0$ и $(d^2x/d\alpha_1^2)_0$, $(d^2x_2/d\alpha_1^2)_0$, решая торые последовательно, находим

$$x_1 = xx_2 = 1 + 0{,}02100\ \alpha_1 + 0{,}02336\ \alpha_1^2 + \ldots, \qquad (14)$$

$$x_2 = 1 - 0{,}05900\ \alpha_1 + 0{,}01590\ \alpha_1^2 + \ldots$$

Бесконечно длинный стержень квадратного чения. Рассмотрим кристалл в форме бесконечно длинного стержня адратного сечения, ограниченного плоскостями (100) и содержащего ионов в поперечном сечении.

Электростатическая энергия системы может быть подсчитана, как мма электростатических взаимодействий нейтральных ионных цепочек,

направленных вдоль стержня и взаимодействий ионов внутри кажд
из цепочек. Таким образом электростатическая энергия равна

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_2^2}\sum_{i'=1}^{n_2^2} f(r_{ii'}),$$

где $f(r_{ii'})$ — энергия взаимодействия цепочек с номерами i и i', нахо
щихся на расстоянии $r_{ii'}$.

Обозначая через d_1 кратчайшее расстояние между частицами вд
стержня, а через d_2 — кратчайшие расстояния в поперечных напра
ниях, получаем

$$f(0) = -\frac{Ne^2}{d_1} 2\ln 2.$$

Используя далее выражение для потенциала нейтральной цепоч
имеем

$$f(r_{ii'}) = \frac{4e_i e_{i'}}{d_1} N \sum_{l=1}^{\infty} K_0\left[n(2l-1)\frac{r_{ii'}}{d'}\right].$$

В этих выражениях N — число частиц вдоль ребер стержня, $e_i e_i$
произведение зарядов взаимодействующих цепочек, взятых в лю
поперечном сечении стержня.

Для проведения суммирования по i и i' в (15), заметим, что

$$r_{ii'} = d_2\sqrt{l_1^2 + l_2^2},$$

где l_1 и l_2 — целые положительные числа, и что $e_i e_{i'} = (-1)^{l_1+}$
Число взаимодействующих цепочек, находящихся на расстоя
$d\sqrt{p}$, где $p = l_1^2 + l_2^2$, в результате расчетов оказывается равным

$$\nu_p(n_2) = \sum_{\substack{l_1 \geqslant l_2 \\ l_1^2 + l_2^2 = p}} \frac{8(n_2 - l_1)(n_2 - l_2)}{[1+\delta(l_2)][1+\delta(l_1 - l_2)]},$$

где $\delta(x) = 0$ при $x \neq 0$ и $\delta(0) = 1$. Для удобства дальнейших расче
$\nu_p(n_2)$ удобно представить в виде

$$\nu_p(n_2) = n_2^2\left[\nu_p(0) + \nu_p'(0)\alpha_2 + \frac{1}{2}\nu_p''(0)\, d_2^2\right],$$

где $\nu_p(0)$, $\nu_p'(0)$ и $\nu_p''(0)$ определяются из (18), $\alpha_2 = 1/n_2$.

Имея в виду (15) — (19), получаем электростатическую энер
системы

$$\frac{e^2 N}{d_1}\left\{-n_2^2 \ln 2 + \frac{1}{2}\sum_p (-1)^p \nu_p(n_2)\, V\left(\sqrt{p}\,\frac{d_2}{d_1}\right)\right\},$$

где

$$V(y) = 4\sum_{l=1}^{\infty} K_0[\pi(2l-1)y].$$

Энергия сил отталкивания в соответствии с (18) будет равна

$$\frac{e^2 k d_0^8}{6\cdot 9 d_1^9} N\left[n_2^2 + 2n_2(n_2 - 1)\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^9\right].$$

Введя далее обозначения $x_1 = d/d_0$, $x_2 = d_2/d_0$, $x = d_2/d_1$, получим ную энергию системы, рассчитанную на одну частицу

$$U(\alpha_2, x_1, x_2) = \frac{e^2}{d_0}\left[\frac{1}{x_1}\left\{-\ln 2 + \frac{1}{2}\sum_p (-1)^p \nu_p(\alpha_2) V(\sqrt{p}x)\right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{k}{6\cdot 9}\frac{1}{x_1^9}\left[1 + 2(1-\alpha_2)\frac{1}{x^9}\right]\right],$$

да уравнения равновесия запишутся в виде

$$\ln 2 - \frac{1}{2}\sum_p (-1)^p \nu_p(\alpha_2) V(\sqrt{p}x) - \frac{k}{6}\frac{1}{x_1^8}\left[1 + 2(1-\alpha_2)\frac{1}{x^9}\right] = 0; \qquad (20)$$

$$\frac{1}{2}\sum_p (-1)^p \nu_p(\alpha_2)\frac{dV(\sqrt{p}x)}{dx} - \frac{k}{3}\frac{1}{x_1^8}(1-\alpha_2)\frac{1}{x^{10}} = 0.$$

ая эти уравнения так же, как и в предыдущем случае, получаем

$$x_1 = 1 + 0{,}11797\ \alpha_2 - 0{,}00028\ \alpha_2^2 + \ldots,$$
$$x_2 = xx_1 = 1 - 0{,}03802\ \alpha_2 + 0{,}00990\ \alpha_2^2 + \ldots \qquad (21)$$

Прямоугольный параллелепипед. Разобранные выше иаи дают возможность найти решение уравнений равновесия для крила, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда, ограниного плоскостями (100). Пусть n_1, n_2, n_3 — числа ионов на трех ребрах аллелепипеда. Искомые параметры задачи — ребра элементарной йки d_1, d_2, d_3 должны быть функциями n_1, n_2, n_3. Запишем решения иде разложений в ряды по $\alpha_i = 1/n_i$.

Учитывая симметрию задачи, имеем

$$x_1 = 1 + a_1\alpha_1 + a_2(\alpha_2 + \alpha_3) + a_3\alpha_1^2 +$$
$$+ a_4(\alpha_2^2 + \alpha_3^2) + a_5\alpha_2\alpha_3 + a_6(\alpha_1\alpha_3 + \alpha_1\alpha_2) + \ldots, \qquad (22)$$

и x_3 получаются путем циклической перестановки значков у α_i. Подвляя в (22) конкретные значения α_i в соответствии с вышерассмотренми случаями, из сравнения (22) с (6), (14), (21) получаем коэффициенты a_i.

$$a_1 = 0{,}02100;\ a_3 = 0{,}2336;\ a_5 = -0{,}03208;$$
$$a_2 = -0{,}05900;\ a_4 = 0{,}01590;\ a_6 = -0{,}02936. \qquad (23)$$

Заметим, что для определения a_1 и a_2 достаточно воспользоваться либо , либо (21), а для определения a_3, a_4, a_5, a_6 необходимо использовать и (21).

Результаты, полученные при рассмотрении кристалла в форме куба, от возможность провести проверку правильности расчетов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как легко заметить из (22), общее изменение линейных размеров крилла, связанное с его ограниченностью, составляет от 5 до 10% от посянной решетки d_0. Имея в виду, что изменение межплоскостных расстоя у поверхности составляет меньшую на порядок величину (0,5% от следует признать, что использованное нами пренебрежение поверхтным эффектом вполне законно и полученные результаты, хотя бы ественно, правильно отражают особенности точного решения рассматаемой задачи. Из (22) следует, что ограниченный кристалл NaCl бы деформирован напряжениями, не меняющими орторомбической иметрии элементарной ячейки по сравнению с бесконечным кристал. Можно формально по изменениям параметров элементарной ячейки $-d_0$ определить соответствующие компоненты напряжений.

Уравнения равновесия бесконечной решетки NaCl, находящейся п[од] действием напряжений, не меняющие орторомбической симметрии э[ле]ментарной ячейки, запишутся в виде (см., например, [6]):

$$\frac{X_{ii}}{p_0} = -\frac{1}{6}\frac{S_1^{(0)}}{x_i^9} + \frac{1}{2}[ii]_3 \quad (i = 1, 2, 3), \qquad (2$$

где X_{ii} — напряжения $S_1^{(0)} = k$, $p_0 = \frac{e^2}{d_0^4}$,

$$[ii]_3 = \sum \frac{(-1)^{l_1+l_2+l_3+1} l_i^2 x_i^2}{[x_1^2 l_1^2 + x_2^2 l_2^2 + x_3^2 l_3^2]^{5/2}}.$$

Предполагая деформацию малой, можно провести разложение прав[ых] частей уравнений (24) в ряд по Δx_i около значений $x_i = 1$. В резу[ль]тате, ограничиваясь линейными членами разложения, получим

$$\frac{X_{ii}}{p_0} = \frac{4}{3}(S_1^{(0)} + 3S_5^{(11)})\,\Delta x_i - \frac{3}{2} S_5^{(11)} (\Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 - \Delta x_i), \qquad (2$$

где

$$S_5^{(11)} = \sum_l \frac{(-1)^{l_1+l_2+l_3+1} l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{5/2}}$$

— обычная кулоновская сумма. Подставляя в (25) (22), находим зави[си]мость введенных нами фиктивных напряжений от размеров кристалла

$$\frac{X_{ii}}{p_0} = -0{,}0067\,\alpha_i - 0{,}1097\,(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_i). \qquad ($$

Для NaCl ($d_0 = 2{,}8$ Å) имеем $p_0 = 4000$ *кг/мм*².

В разобранном выше случае куба ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$)

$$X_{11} = X_{22} = X_{33} = -0{,}2261\,p_0\alpha,$$

т. е. ограниченный кристалл как бы находится под действием всестор[он]него сжимающего напряжения, при $n = 100$ это напряжение равно 9 *кг/м[м²]*. Для бесконечной плиты ($\alpha_1 = \alpha$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$):

$$X_{11} = -0{,}0067\ p_0\alpha;\ X_{22} = X_{33} = -0{,}1097\ p_0\alpha.$$

Таким образом в этом случае напряжение сжатия действует со сто[рон] бесконечно удаленных граней. Для бесконечно длинного стерж[ня]

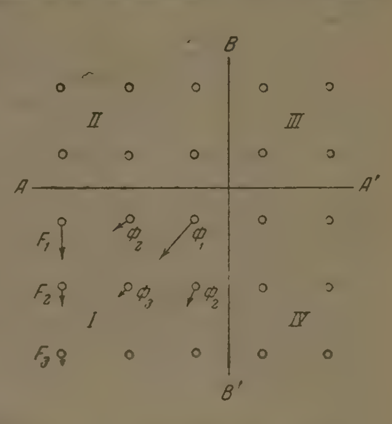
$$(\alpha_1 = 0,\ \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha):$$

$$X_{11} = -0{,}21940\ p_0\alpha;\ X_{22} = X_{33} = -0{,}1165\ p_0\alpha,$$

т. е. на стержень со всех сторон действуют напряжения сжатия, величина компонента напряжения в продольном направлении в [2] раза больше, чем в поперечных направлениях.

Попытаемся дать полученным результатам наглядное объяснен[ие]. Если выделить мысленно из бесконечного кристалла некоторую огра[ни]ченную область, то частицы этой области будут занимать свои преж[ние] положения равновесия только в том случае, если заменить силы взаи[мо]действия частиц выделенной области с внешними частицами равн[ыми] по величине силами. Чтобы перейти к рассмотрению свободного огра[ни]ченного кристалла, необходимо приложить к частицам выделенной [об]ласти силы, компенсирующие действие вышеуказанных сил. Таким об[ра]зом задача об исследовании свойств ограниченного кристалла может б[ыть] сведена к задаче о бесконечном кристалле, в некоторой выделенной [об]ласти которого к частицам приложены силы, равные по величине, но п[ро]тивоположные по направлениям, силам взаимодействия каждой из э[тих] частиц со всеми частицами, находящимися вне области.

Рассмотрим кристалл типа NaCl, ограниченный плоскостями (100). делим для этого из бесконечного кристалла плоскостью AA' область V (рисунок). В этом случае мы должны к частицам в I+IV прилоь силы F_1, $F_2, \ldots$ Эти силы, как ко показать расчетами, быстро ньшаются в зависимости от расния от плоскости раздела. Очено, что общая сумма сил, действух на частицы, далекие от плости, будет $F=\sum_{i=1}^{\infty} F_i$. Используя внения равновесия бесконечного сталла, легко показать, что $F=0$. елим теперь от кристалла $I+IV$ по скости BB' часть IV. Эту операцию бно рассматривать состоящей из к этапов: отделение частей III и IV рисоединение вновь части III крила. Первый этап операции приво к силам F_1, F_2, ..., второй — к силам Φ_1, $\Phi_2, \ldots$, действующим в окрестности ребра и ным силам взаимодействия каждой из частиц части I с частицами части Эти силы распределяются определенным образом по всей части I сталла. Аналогичные рассуждения приводят к силам, возникающим крестностях углов кристалла.



Первая часть сил, действующих в окрестностях плоскостей кристалла, ду того что $F=0$, может привести только к некоторым искажениям в расожении частиц, близких к поверхностям. Ребровая часть сил (силы вызывает, очевидно, искажения в окрестностях ребер, однако, ввиду что их общая сумма неравна нулю, они приводят также к общей рмации выделенной области. Предполагая, что распределение сил между частицами в областях, удаленных от границ, почти равномерно, но, зная общую сумму сил Φ_i, оценить напряжение, действующее на сталл. Если T — проекция общей суммы сил Φ_i на одно из перпендиярных ребру направлений, рассчитанная на единицу длины ребра, то ма всех ребровых сил, перпендикулярных грани кристалла, содержа-, $n_i n_k$ частиц, будет $(2n_i+2n_k)d_0\,T$, откуда напряжения, приложные к граням прямоугольного параллелепипеда, запишутся в виде

$$X_{ii}=\frac{2T}{d_0}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3-\alpha_i). \tag{27}$$

Угловая часть сил приводит, очевидно, к поправкам следующего ядка малости. Вычисление T не представляет особого труда, так как ы кулоновского взаимодействия между нейтральными цепочками тро спадают с расстоянием, силы же некулоновского взаимодействия риближении ближайших соседей отсутствуют. Расчеты, проведенные кольсоном [4] для кулоновской части T, дают

$$T=-0{,}4386\,\frac{e^2}{(2d_0)^3},$$

уда

$$\frac{2T}{d_0}=-0{,}1098\ p_0.$$

Сравнение (26) и (27) показывает, что введенное представление о ребых силах, приводящее к сжатию ограниченного кристалла, по сравию с бесконечным кристаллом, качественно оправдываются.

Силы T Никольсон называет силами поверхностного натяжения,
считывая их для ионных кристаллов NaCl и MgO, он, исходя из предпо
жений о равномерном распределении сил по кристаллу, находит при по
щи закона Гука соответствующие изменения постоянной решетки,
занные с ограниченностью кристалла.

Расчеты, проведенные в данной работе, подтверждают представле
Никольсона о поверхностном натяжении. Необходимо, однако, им
в виду, что оценка постоянных ограниченного кристалла, проведен
в данной работе и в [4], является весьма приближенной. Весьма вероя
что поверхностные искажения, связанные в первую очередь с услови
равновесия в окрестности ребер и углов, настолько велики, что пре
режение ими, или предположение Никольсона о равномерном распр
лении ребровых сил, оправдывается лишь для очень больших кристал
для которых объемный эффект пренебрежимо мал. Поэтому необход
рассмотреть задачу о равновесии ограниченного кристалла с уче
поверхностных искажений.

Расчеты показали, что учет рассматриваемого нами объемного эфф
приводит к пренебрежимо малым поправкам при вычислении повер
стной энергии.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования уровней равновесия ограничен
ионного кристалла NaCl получено, что величина и форма электро
ячейки кристалла зависят от его размеров.

2. Полученная зависимость постоянной решетки для случая криста
в форме куба от его размеров полностью подтверждает представле
Никольсона [4] о поверхностном натяжении.

3. При вычислении поверхностной энергии ограниченного крист
учет зависимости постоянной решетки от размеров кристалла прив
к пренебрежимо малым поправкам.

Сибирский физико-технический институт
Томск

Поступила
10. VII. 195

ЛИТЕРАТУРА

1. Madelung, Phys. Zs., 20, 494, 1919.
2. Глауберман, Журн. физ. химии, 23, 124, 1949.
3. Lennard-Jones a. Dent, Proc. Roy. Soc. A121, 247, 1928.
4. Nicolson, Proc. Roy. Soc. A228, 490, 1955.
5. Christov, Ann. Phys., 15, 112, 1956.
6. Жданов, Кудрявцева и Привалова, Труды СФТИ, вып
236, 1955.

ON THE THEORY OF FINITE CRYSTALS OF THE NaCl TYPE

V. F. Conusov (Tomsk)

Summary

An investigation has been made of crystals of the NaCl type restricted by (100) p
The dimensions of the elementary lattice cell depend upon those of the whole cr
The results are in complete agreement with Nicolson's surface tension conception
lattice volume effect has practically no influence on the surface energy.

ТЕРМОДИНАМИКА КРИСТАЛЛОВ

I. ОБОБЩЕНИЕ ПРИНЦИПА ГИББСА—КЮРИ

О. М. Полторак

термодинамике кристаллической решетки основным является воп- зависимости термодинамической активности кристаллов от их строе- Эта проблема имеет несколько аспектов, связанных с рассмотрением тв как равновесно образованных, так и неравновесных кристаллов. ыми здесь возникают вопросы о влиянии свойств вещества, располо- ого на поверхности кристаллов с различными равновесными формами ения, на их термодинамические свойства и, в частности, на их ческий потенциал. Подобные вопросы обычно рассматриваются на зе принципа Гиббса — Кюри*. При этом найдено [1—4], что для кри- юв, поверхностная свободная энергия которых минимальна, ответ упомянутые выше вопросы формулируется уравнением

$$\Delta\mu = \frac{2}{3} F_\Omega{}^{(m)} = \frac{2\sigma_i V^{(m)}}{r_i}, \qquad (1)$$

да следует, что для всех граней равновесной формы кристалла

$$\frac{\sigma_i}{r_i} = \text{const}. \qquad (2)$$

вие (2) и определяет внешний вид равновесного кристалла. Здесь $\mu_r - \mu_\infty$ — повышение химического потенциала кристаллов заданного ера (μ_r) по сравнению с бесконечно большими (μ_∞); $F_\Omega^{(m)}$ — по- юстная свободная энергия граней одного моля кристаллов; $V^{(m)}$ —мо- ый объем; σ_i — удельная поверхностная свободная энергия i-ых гра- r_i — расстояние по нормали от центра тяжести кристалла до i-й

ти результаты могут быть обобщены в двух отношениях. Во-первых, ужды ограничиваться рассмотрением только одной, наиболее устой- й формы кристалла, для которой величина F_Ω минимальна, так как ыте мы чаще всего имеем дело с кристаллами неидеальных форм. орых, с самого начала следует учитывать сложность строения кри- ической поверхности, что, даже для равновесных форм, приводит бходимости учета не только граней, но и ребер кристаллов.

ри термодинамическом рассмотрении систем, находящихся в меха- ском (P=const) и термическом (T=const) равновесии с окружающей й, условие равновесия наиболее просто выражается через термоди- ческий потенциал Z ($U - TS + PV$), мольное значение которого для го вещества, взятого в виде «большого» объема, является химиче- потенциалом. Наиболее общей термодинамической формулировкой м случае является утверждение, что при P=const и T=const в условиях овесия величина Z для системы [кристалл + расплав (или пар)] имеет емальное (в нашем случае метастабильного равновесия—максимальное, ниже) значение. Ниже будет показано, что это приводит к результатам общим, чем при обычном использовании принципа Гиббса — Кюри.

* Согласно которому равновесная конфигурация кристалла определяется из условия альности его свободной энергии.

Для решения вопроса о зависимости термодинамической активн от строения различного типа равновесных кристаллов, необходимо н величину

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_\infty > 0.$$

Для этого представим термодинамический потенциал кристалла Z в виде суммы членов, относящихся к его поверхности Z_S и объем

$$Z_{\text{крист}} = Z_V + Z_S = Z_V + Z_\Omega + Z_l.$$

Отметим здесь, что величины Z_S и F_S $(F \equiv U - TS)$ совпадают, так они отнесены не к объему тонкого поверхностного слоя, в котором фа чески сосредоточен избыток поверхностной энергии и энтропии, а н средственно к величине поверхности, в связи с чем слагаемое P играет роли. Поэтому в дальнейшем мы не будем делать различия м этими величинами.

Примем обозначения: Ω — площадь, Ω_i — площадь, i-й гр τ_k — удельная ([энергия] / [длина]) поверхностная свободная эне k-го ребра, l_k — длина k-го ребра.

Очевидно, что изменение термодинамического потенциала системы образовании из расплава или пара кристалла, содержащего n моле щества, связано с изменением Z за счет образования объема и по ности кристалла и равно

$$\Delta Z = \Delta Z_V + Z_\Omega + Z_l = (Z_V^{(m)'} - Z_V^{(m)''})\, n + \Sigma\sigma_i\,\Omega_i + \Sigma\tau_k\, l_k.$$

Здесь и в дальнейшем штрих относится к кристаллу, два штриха к плаву или пару, а индекс (m) означает, что данная величина отн к одному молю вещества, $Z_V^{(m)'}$ — мольное значение Z для объема сталла, т. е. для достаточно крупных кристаллов, когда долей вещ на поверхности можно пренебречь. Другими словами,

$$Z_V^{(m)'} = \mu_\infty,$$

$Z_V^{(m)''}$ — мольное значение Z для переохлажденного расплава (или « сжатого» пара), находящегося в равновесии с данными кристалл Так как при равновесии химические потенциалы равны, то численн

$$Z_V^{(m)''} = \mu_r.$$

Из (5) и (6) следует, что искомая величина

$$\Delta\mu = Z_V^{(m)''} - Z_V^{(m)'}.$$

Поэтому вместо (4) можно записать

$$\Delta Z = -\Delta\mu n + \Sigma\sigma_i\,\Omega_i + \Sigma\tau_k\, l_k.$$

Для определения $\Delta\mu$ воспользуемся тем, что при равновесии си величина Z экстремальна и вариация массы кристалла не должна мен термодинамического потенциала

$$\delta\Delta Z = 0,$$

где варьированию подлежит масса, а следовательно, и размеры крис (для равновесных или квазиравновесных форм; для неравновесных сталлов положение сложнее).

Если через r обозначить пока произвольный параметр линейного мера кристалла, то из общих соображений размерности следует

$$n = \frac{V'}{V^{(m)'}} = \frac{Ar^3}{V^{(m)'}};$$

$$\Omega_i = B_i r^2;$$

$$l_k = C_k r.$$

A, B_i, C_k — постоянные коэффициенты, зависящие от выбора r и ...ы кристалла.

Из общего условия (8), уравнения (7) и соотношений (9)—(11) ...ует

$$\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial r}\right)_{r=r_0} = -\frac{3Ar_0^2}{V^{(m)'}}\Delta\mu + 2\Sigma\sigma_i B_i r_0 + 1\Sigma\tau_k C_k = 0. \tag{12}$$

...нас здесь существенно, что в (12) множители 3, 2 и 1 соответствуют ...у измерений объема, площади и длины, но не зависят ни от каких ...иальных предположений о свойствах кристаллов. Умножив обе части ...нства (12) на r_0 (значение r для равновесных кристаллов), получим

$$3\frac{Ar_0^3}{V^{(m)'}}\Delta\mu + 2\Sigma\sigma_i B_i r_0^2 + \Sigma\tau_k C_k r_0 = (-3\Delta\mu n + 2\Sigma\sigma_i\Omega_i + \Sigma\tau_k l_k)_{r=r_0} = 0.$$

...через $\Sigma^{(m)}$ обозначить знак суммирования по всем граням или реб... одного моля кристалликов с линейным размером $r = r_0$, то получен... соотношение можно переписать в виде

$$3\Delta\mu = 2\Sigma^{(m)}\sigma_i\Omega_i + \Sigma^{(m)}\tau_k l_k \tag{13}$$

$$\Delta\mu = \frac{2}{3}\Sigma^{(m)}\sigma_i\Omega_i + \frac{1}{3}\Sigma^{(m)}\tau_k l_k = \frac{2}{3}Z_\Omega^{(m)} + \frac{1}{3}Z_l^{(m)}.$$

...решена первая часть поставленной выше задачи. Параметром, одно...но определяющим термодинамическую активность a вещества при ...ичных химических и фазовых равновесиях, является его химический ...нциал. При заданной температуре кристаллы с различной дисперс...ью и типом огранения имеют различную активность, которую ...о вычислить по уравнению

$$\Delta\mu = RT\ln\frac{a_r}{a_\infty} = \frac{2}{3}Z_\Omega^{(m)} + \frac{1}{3}Z_l^{(m)} \tag{14}$$

...если известна общая поверхностная свободная энергия (Z_S) и ве...на Z_Ω или Z_l, то из $Z_S = Z_\Omega + Z_l$ и (14) следует

$$\Delta\mu = \frac{2}{3}Z_S^{(m)} - \frac{1}{3}Z_l^{(m)} = \frac{1}{3}Z_S^{(m)} + \frac{1}{3}Z_l^{(m)}. \tag{15}$$

...тметим, что уравнение (13), обобщающее уравнение (1), получено ...кристаллов довольно общего типа — оно справедливо независимо ...го, является ли кристалл геометрически правильным многогранни... или он представляет собой только аналог подобной структуры. ...реальных систем численное значение Z_S, так же как и соотношение ...у Z_Ω и Z_l, может отличаться от соответствующих данных для идеаль...бразованных кристаллов, но при этом, если только все линейные ...метры кристалла растут взаимно пропорционально

$$\Delta\mu = \frac{2}{3}Z_\Omega^{(m)} + \frac{1}{3}Z_l^{(m)}.$$

...же множителями $^2/_3$ и $^1/_3$, отражающими соотношения размерностей. ...ри анализе вопросов образования и роста кристаллов необходимо ... работу их образования из пересыщенного расплава или пара. Эту ...ину можно найти из уравнения (7), записанного в виде

$$\Delta Z^{(m)} = Z_S^{(m)} - \Delta\mu. \tag{16}$$

...да

$$\Delta Z^{(m)} = \frac{1}{3}Z_\Omega^{(m)} + \frac{2}{3}Z_l^{(m)} = \frac{1}{3}Z_S^{(m)} + \frac{1}{3}Z_l^{(m)}, \tag{17}$$

$$Z_S = Z_\Omega + Z_l = \Sigma\sigma_i\Omega_i + \Sigma\tau_k l_k.$$

До сих пор мы исследовали термодинамические свойства криста
как целого. Чтобы определить внешний облик кристалла, необходим
полученные общие уравнения в явном виде ввести параметры, отн
щиеся к строению и свойствам его элементов — граней и ребер; тем
мым встает задача обобщения уравнения (2). В качестве геометричес
параметров удобно выбрать расстояния по нормали от центра тяж
кристалла до i-й грани (r_i). Набор величин r_i однозначно опреде
внешний облик кристалла, если он огранен поверхностями задан
кривизны. В этом случае однозначно определены и коэффициенты A, B,
[см. (9) — (11)]. Таким образом в уравнении

$$\Delta Z = -\Delta\mu n + \Sigma\sigma_i \Omega_i + \Sigma\tau_k l_k$$

величины n, Ω_i и l_k предстоит выразить через набор величин r_i. Об
кристалла V' всегда можно представить себе как сумму объемов пирам
основаниями которых служат грани кристалла, а вершины лежат в
центре тяжести. Связь между этими величинами следует из общих с
ражений размерности

$$n = \frac{V}{V^{(m)'}} = \frac{1}{V^{(m)'}} \sum_{i=1}^{i=N} A_i r_i^3; \quad (\ldots$$

$$\Omega_i = B_i r_i^2; \quad (\ldots$$

$$l_k = C_{ki} r_i. \quad (\ldots$$

Здесь N — число граней кристалла, а коэффициенты A_i, B_i, C_{ki} н
дятся из геометрических соображений. Двойной индекс при C_{ki} свя
с тем, что данная грань может иметь ребра различного типа. Если
грани кристалла плоские, то в общем случае величины A_i и B_i свяа
между собой простым соотношением

$$A_i = \frac{B_i}{3}, \quad (\ldots$$

так как объем пирамиды равен одной трети произведения высоты r
площадь основания $B_i r_i^2$. Для простейшего — кубического — криста
все $C_{ki} = 2$, все $B_i = 4$, все $A_i = 4/3$.

Используя соотношения (18а) — (18в), уравнение (7) перепишем в

$$\Delta Z = \sum_{i=1}^{i=N} \left\{ -\Delta\mu \frac{A_i r_i^3}{V^{(m)'}} + \sigma_i B_i r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=M_i} \tau_{ki} C_{ki} r_i \right\},$$

где M_i — число ребер i-й грани, а множитель $1/2$ введен в связи с
что каждое ребро принадлежит двум граням. Используя условие ра
весия (8), получим, варьируя параметры r_i

$$\sum_{i=1}^{i=N} \left\{ -\Delta\mu \frac{3A_i r_i^2}{V^{(m)'}} + 2\sigma_i B_i r_i + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=M_i} \tau_{ki} C_{ki} \right\} \delta r_i \Big|_{r=r_0} = 0.$$

Ввиду независимости вариаций δr_i это соотношение может иметь м
только при условии, что для каждой из граней

$$-\Delta\mu \frac{3A_i r_i^2}{V^{(m)'}} + 2\sigma_i B_i r_i + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=M_i} \tau_{ki} C_{ki} = 0,$$

…да, в общем случае

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i V^{(m)'}}{r_i}\frac{B_i}{3A_i} + \frac{V^{(m)'}}{3A_i}\frac{\sum\limits_{k=1}^{k=M_i}\tau_{ki}C_{ki}}{2r_i^2}, \tag{19}$$

…ля кристаллов с плоскими гранями, используя (18г)

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i V^{(m)'}}{r_i} + \frac{V^{(m)'}}{3A_i}\frac{\sum\limits_{k=1}^{k=M_i}\tau_{ki}C_{ki}}{2r_i^2}. \tag{20}$$

…сли через

$$\varepsilon_i \equiv \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=M_i}\tau_{ki}C_{ki}r_i$$

…значить свободную энергию ребер i-й грани, то уравнения (19) и (20) …жно представить в более компактном виде. В общем случае

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i V^{(m)'}}{r_i}\frac{B_i}{3A_i} + \frac{\varepsilon_i}{3A_i r_i^3}, \tag{19a}$$

…ля кристаллов с плоскими гранями

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i V^{(m)'}}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{3A_i r_i^3}. \tag{20a}$$

…ак как величина $\Delta\mu$ характеризует кристалл в целом, то для каж… из его граней в общем случае должно соблюдаться условие

$$\frac{2\sigma_i}{r_i}\frac{B_i}{A_i} + \frac{\varepsilon_i}{r_i^2 A_i} = \text{const}', \tag{21}$$

…ля кристаллов с плоскими гранями

$$\frac{2\sigma_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{r_i^3 3A_i} = \text{const}''. \tag{22}$$

…Уравнение (22) является обобщением (2) и переходит в него, если …ебречь свободной энергией ребер кристаллов.

…Приведенные выше уравнения довольно громоздки, но в конкретных …чаях они могут значительно упрощаться. Например, для кубических …сталлов, все грани которых одинаковы, $l = 2r$, все $A_i = {}^4/_3$, $C_{ik} = 2$, … $= 4$ и по уравнению (20)

$$\Delta\mu = \frac{4\sigma V^{(m)}}{l} + \frac{4\tau V^{(m)}}{l^2}.$$

…Общая площадь поверхности одного поля кристалликов, число кото… равно $V^{(m)}/l^3$, составляет

$$6l^2\frac{V^{(m)}}{l^3} = \frac{6V^{(m)}}{l},$$

…бщая длина ребер

$$12l\frac{V^{(m)}}{l^3} = \frac{12V^{(m)}}{l^2}$$

и, таким образом, в согласии с приведенными выше общими уравнени

$$\Delta\mu = \frac{4\sigma V^{(m)}}{l} + \frac{4\tau V^{(m)}}{l^2} = \frac{2}{3}\frac{6V^{(m)}\sigma}{l} + \frac{1}{3}\frac{12V^{(m)}\tau}{l^2} = \frac{2}{3}Z_\Omega^{(m)} + \frac{1}{3}Z_l^{(m)}.$$

Если через p_r обозначить упругость пара (летучесть) кристаллов, ра которых определяется величинами r_i, а через p_∞ — ту же величину бесконечно больших кристаллов, то, учитывая, что химический потен пара $\mu = \mu_0 + RT\ln p$, уравнение (20а) можно переписать в виде

$$RT\ln\frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma_i V^{(m)'}}{r_i} + \frac{\varepsilon_i V^{(m)'}}{3A_i r_i^3}.$$

Это соотношение является обобщением известного уравнения Гиббс Томсона

$$RT\ln\frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma_i V^{(m)}}{r_i},$$

которое можно получить тем же методом при $\Sigma\sigma_i\Omega_i \gg \Sigma\tau_k l_k = \Sigma\varepsilon_k$.

Однако это неравенство соблюдается только тогда, когда вообще мо пренебречь ролью поверхностной энергии кристалла, в связи с чем должны считать уравнение Гиббса — Томсона существенно (функ нально) неточным, так как оно наименее точно в области малых r, к величина $\Delta\mu$ имеет наибольшее значение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные здесь результаты сформулированы в виде уравне (13), (14), (17), (19) — (22). Их предстоит обсудить с двух точек зре Во-первых, следует выяснить, в какой мере область их применимости ш чем уравнений, полученных при использовании принципа Гиббса — ри. Во-вторых, ввиду иной функциональной зависимости термодина ческих функций от размера кристаллов, необходимо выделить те слу когда неучет реберной энергии приводит к существенной ошибке.

Согласно смыслу принципа Гиббса — Кюри, уравнения типа (1) (2) выведены для единственной наиболее устойчивой формы огране кристаллов, поверхностная свободная энергия которых минимал В отличие от этого (13)—(22) получены из условия экстремальности (зде максимальности) полного термодинамического потенциала системы, держащей кристаллы и расплав или пар. Физический смысл и разл этих положений ясны из следующего.

Если в равновесии с расплавом или паром находятся кристалл с линейным размером $r = r_0$, то это означает, что как меньшие ($r <$ так и бóльшие кристаллики ($r > r_0$) неустойчивы, т. е. самопроизволь с уменьшением свободной энергии первые растворяются, а вторые тут. Но это и есть условие максимальности Z для системы при раз кристаллов $r = r_0$. Гиббс [1] первый установил этот факт, положенн дальнейшем Фольмером [5] в основу теории роста кристаллов, од при этом все результаты обычно получаются для кристаллов с миним ной поверхностной свободной энергией, которые и являются наиб устойчивыми.

Здесь мы хотим обратить внимание на то, что общий максимум те динамического потенциала системы может достигаться не только для к таллов с минимальной величиной Z_S, но и для любых других кристал для которых совокупность условий (21а)

$$\frac{B_i}{A_i}\frac{2\sigma_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{A_i r_i^3} = \mathrm{const},\ i = 1, \ldots, N,$$

:ывает структуру замкнутого многогранника. При этом, если величина Z_s для данных r_i меняется непрерывно, то огранение всех типов кри-лов, кроме тех, для которых Z_S минимально, оказывается неустой-ым, но если возможно несколько различных значений Z_S, то кристаллы ут находиться в метастабильном равновесии, и без затраты работы озможна перестройка их поверхности с образованием наиболее устой-ой формы огранения, для которой Z_S минимальна. Здесь также следует черкнуть, что наблюдаемое на опыте образование неплоских граней кет быть учтено как в (13), так и в (21), но не в (1) или (2). Это обсто-ьство значительно увеличивает число структур, доступных термодина-ескому анализу, так как оказывается возможным рассматривать не ько геометрически правильные многогранники, но и их аналоги, полу-ные деформациями.

Эсновным ограничением, принимаемым при выводе уравнений типа — (21), так же как и (1) или (2), является предположение о том, что росте или растворении кристалла все его ребра и грани растут или вают пропорционально друг другу.

Рассмотрим теперь вопрос об обязательности коррективов на свободную ргию ребер. Поскольку эта поправка максимальна при минимальных ее во всяком случае необходимо учитывать при разборе вопросов воз-новения и роста кристаллов. Термодинамический эффект можно счи-ь ясно выраженным, если $\Delta\mu > 1$ *ккал/моль*. Для большинства кристал- $\sigma \sim 100-1000$ *эрг·см*$^{-2}$. Из условия

$$\frac{2\sigma V^{(m)}}{r} > 1000 \text{ кал}$$

$V = 10$ *см*^{3} и $\sigma = 500$ *эрг·см*$^{-2}$ следует, что поверхностную энергию ет смысл учитывать только для кристаллов с $l < 50$ Å. Однако для по-ных кристаллов доля реберных атомов уже относительно велика. При мере частиц 2,5 Å для кубических кристалликов с ребром 50 Å она тавляет $^1/_{10}$, а при $l = 20$ Å — $^1/_4$ от числа атомов поверхности. Из этих ьма приближенных, но достаточно общих оценок можно сделать вы-, что реберную свободную энергию следует учитывать практически ех же случаях, когда вообще имеет смысл учитывать вклад в термоди-ические функции за счет поверхностной свободной энергии кристаллов.

ВЫВОДЫ

При использовании вместо принципа Гиббса — Кюри общего условия тремальности (здесь — максимальности) термодинамического потен-ала равновесной системы, оказывается возможным исследовать не толь-стабильные формы огранения, для которых поверхностная свободная ргия кристаллов минимальна, но и метастабильные формы, а также исталлы, внешний облик которых не может быть отображен в виде гео-трически правильных многоугольников с плоскими гранями. Учтен лад в термодинамические функции за счет свойств вещества, располо-нного вдоль ребер кристаллов. При этом установлено следующее:

1. Из соображений размерности следует, что повышение химического тенциала мелких кристаллов по сравнению с бесконечно большими $\Delta\mu$ ражается через свободную энергию граней $Z_\Omega^{(m)}$ и ребер $Z_l^{(m)}$ по уравнению

$$3\Delta\mu = 2Z_\Omega^{(m)} + 1Z_l^{(m)},$$

е множители 3, 2 и 1 — число измерений объема, поверхности длины.

2. Работа образования кристалла из расплава или пара ΔZ определяется уравнением:

$$\Delta Z = \frac{1}{3} Z_{\Omega} + \frac{2}{3} Z_{l}.$$

3. Конфигурация кристалла в общем случае должна удовлетвор совокупности условий

$$\frac{B_i}{A_i} \frac{2\sigma_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{A_i r_i^3} = \text{const}', \quad i = 1, \ldots, N,$$

а для кристаллов, ограниченных плоскими гранями

$$\frac{2\sigma_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{3A_i r_i^3} = \text{const}'', \quad i = 1, \ldots, N,$$

где значение const одинаково для всех N граней, A_i и B_i — постоянн определяющиеся геометрией кристалла, ε_i — энергия ребер i-ой гра Остальные обозначения общепринятые.

4. Обобщенное уравнение Гиббса — Томсона имеет вид

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma_i V^{(m)'}}{r_i} \frac{B_i}{3A_i} + \frac{\varepsilon_i}{3A_i r_i^3}$$

(для кристаллов с плоскими гранями всегда $B_i / 3A_i = 1$).

5. Приведенные выше уровнения должны применяться практическ тех же случаях, когда вообще имеет смысл учитывать поверхност свободную энергию кристаллов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, ГИТТЛ, 1950, стр. 400—421.
2. P. Curie, Bull. Soc. Mîn. d. France, 8, 145, 1885; Zs. f. Kristallogr., 651, 1887.
3. Ю. В. Вульф, К вопросу о скоростях роста и растворения кристалличес граней, Варшава, 1895.
4. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 19, 298, 1945.
5. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939.

I. THE THERMODYNAMICS OF THE CRSTTAL LATTICE
GENERALISATION OF THE GIBBS-CURIE PRINCIPLE

O. M. Poltorak (*Moscow*)

Summary

The report considers the thermodynamics of the crystal lattice and shows tha taking into account the free energy of substances located along the crystal edges the lowing obtains:

1. By the dimensions analysis is shown that the rise in the chemical potential of sm crystals is determined by the equation

$$3\Delta\mu = 2z_{\Omega}^{(m)} + 1z_{l}^{(m)},$$

where the factors 3,2 and 1 are the numbers of dimensions of volume, surface and len

2. The work of formation of crystals from its vapor or alloy is

$$\Delta Z = \frac{1}{3} Z_{\Omega} + \frac{2}{3} Z_{l}.$$

3. For the different faces of an equilibrium faced crystall in general case

$$\frac{B_i}{A_i} \frac{2\delta_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{A_i r_i^3} = \text{const}, \quad i = 1 \ldots N$$

For the crystals, faced by planes

$$\frac{2\delta_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{3A_i r_i^3} = \text{const}, \quad i = 1 \ldots N$$

4. An approximate treatment shows that the above formulas should be applie practice in those cases when in general it is feasible to take into account the free sur energy of crystallites.

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА КАТИОНОВ В РАСПЛАВЕ $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$

В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов и Л. А. Шварцман

…3 работе [1] нами была показана возможность использования метода радиоактивных …опов для определения относительной подвижности катионов в силикатных распла… При измерении чисел переноса катионов Na^+ и Ca^{2+} в расплаве $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ … найдено, что подвижность иона Na^+, обладающего вдвое меньшим по сравнению …іом Ca^{2+} зарядом при одинаковом радиусе этих ионов, приблизительно в два раза …ше подвижности иона Ca^{2+}.

…Іредставляет определенный интерес измерение относительной подвиж…и в силикатном расплаве однозарядных катионов Na^+ и K^+, радиусы …рых заметно различаются между собой.

…Іля определения чисел переноса Na^+ и K^+ использовалась описанная …і ранее методика [2] с применением радиоизотопов Na^{24} и K^{42}. Состав …лава отвечал формуле $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$.

…Јсли применявшиеся в работе [1] радиоизотопы Na^{24} и Ca^{45} обладают …м соотношением энергий излучения и периодов полураспада, что …этся возможность раздельного определения радиоактивности расплава …Na^{24} и Ca^{45} при одновременном присутствии в расплаве обоих радио…вных изотопов, то такое раздельное определение по Na^{24} и K^{42} пред…ляется весьма трудным. Учитывая это обстоятельство, часть опытов …юдили с введением в расплав только радиоизотопа Na^{24}, в других …гах в расплав вводился только K^{42}.

…Радиоактивность силиката измерялась счетчиком Б-2. При этом учи…ался распад короткоживущих изотопов Na^{24} и K^{42} во время счета, … активности всех проб при помощи соответствующих поправок приво…ись к активности первой пробы. Опыты проводились при 950° С в ячей… из Al_2O_3. Уравнения для расчета чисел переноса катионов по анодному …транству в случае расплава $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ [2] имеют следующий …

$$x_{Na} = \frac{p_{Na} M_A}{k Э_{Na}} \left[1 - \left(\frac{I_A}{I_{исх}} \right)_{Na} + \frac{O_A}{M_A} \right]; \quad (1)$$

$$x_K = \frac{p_K M_A}{k Э_K} \left[1 - \left(\frac{I_A}{I_{исх}} \right)_K + \frac{O_A}{M_A} \right], \quad (2)$$

…x — число переноса; k — количество пропущенного электричества в …деях; $Э$ — числовое значение грамм-эквивалента; p — весовая кон…рация иона в расплаве до опыта в долях единицы; M_A — вес ано… после опыта; $I_{исх}$ — радиоактивность исходного шлака: I_A — радио…вность анолита после опыта; O_A — разность весов анолита до и после …а. Для решения уравнений (1) и (2) необходимо определить вели… O_A.

…Как следует из работ [1] и [2], за изменение веса анолита ответст…ы только электрохимические процессы, поэтому учитывая, что в та… типа расплавах наблюдается исключительно катионная проводимость, …но написать

$$O_A = k \left[Э_{Na} x_{Na} + Э_K (1 - x_{Na}) + Э_O \right] \quad (3)$$

…

$$O_A = k \left[Э_K x_K + Э_{Na} (1 - x_K) + Э_O \right], \quad (4)$$

где индексы Na, K и O относятся к натрию, калию и кислороду со-ветственно.

Подставляя (3) в (1), а (4) в (2), получаем

$$x_{\mathrm{Na}} = \frac{\dfrac{p_{\mathrm{Na}}}{\mathit{Э}_{\mathrm{Na}}}\left[\dfrac{M_{\mathrm{A}}}{\mathrm{K}}\left(1-\dfrac{I_{\mathrm{A}}}{I_{\text{исх}}}\right)_{\mathrm{Na}} + \mathit{Э}_{\mathrm{K}} + \mathit{Э}_{\mathrm{O}}\right]}{1 - p_{\mathrm{Na}} + \dfrac{p_{\mathrm{Na}}\mathit{Э}_{\mathrm{K}}}{\mathit{Э}_{\mathrm{Na}}}},$$

$$x_{\mathrm{K}} = \frac{\dfrac{p_{\mathrm{K}}}{\mathit{Э}_{\mathrm{K}}}\left[\dfrac{M_{\mathrm{A}}}{\mathrm{K}}\left(1-\dfrac{I_{\mathrm{A}}}{I_{\text{исх}}}\right)_{\mathrm{K}} + \mathit{Э}_{\mathrm{Na}} + \mathit{Э}_{\mathrm{O}}\right]}{1 - p_{\mathrm{K}} + \dfrac{p_{\mathrm{K}}\mathit{Э}_{\mathrm{Na}}}{\mathit{Э}_{\mathrm{K}}}}.$$

Результаты опытов по измерению чисел переноса ионов Na^+ и представлены в таблице. Активности даны за вычетом фона. Чи переноса рассчитывались по формулам (5) и (6). Опыты 1, 2, 3, 4 про дились с Na^{24}, опыты 5, 6, 7, 8 с K^{42}.

№ опыта	k, фарадеях	$I_{\text{исх}}$, имп/мин	I_{A}, имп/мин	Вес анолита, г	x_{Na}	x_{K}
1	0,01258	4085	3881	14,5	0,49	
2	0,01150	2151	2013	9,95	0,52	
3	0,01130	1427	1288	8,67	0,57	
4	0,01193	2100	2001	14,80	0,49	
				Среднее	0,52	
5	0,01100	1427	1320	10,45	—	0,56
6	0,01163	4741	4319	7,50	—	0,49
7	0,01125	3999	3861	15,00	—	0,42
8	0,01085	2295	2060	6,95	—	0,53
					Среднее	0,50

Как видно из таблицы, подвижности ионов Na^+ и K^+ в расплаве Na $\cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ приблизительно одинаковы. Этот результат является сколько неожиданным.

Известно, что при 220° C электропроводность силиката натрия Na $\cdot 2SiO_2$ больше электропроводности силиката калия $K_2O \cdot 2SiO_2$ [3]. обстоятельство при учете униполярного характера проводимости в си катах дает возможность считать, что в стекле подвижность иона больше подвижности иона K^+.

Сравнение электропроводностей силикатов натрия и калия при тем ратуре опыта затруднительно, так как последняя соответствует жидк состоянию для силиката натрия, а для силиката калия эта температ соответствует точке, лежащей ниже линии ликвидуса.

Бокрис с соавторами [4], сопоставляя с экспериментальными данн уравнение для эквивалентной электропроводности:

$$\lambda = 3{,}62 \cdot 10^{19}\, zd^2 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) = 3{,}62 \cdot 10^{19} zd^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

(где ΔG, ΔH и ΔS — соответственно свободная энергия, тепловой эфф и энтропия процесса активации; z — заряд иона; d — половина расст

между «дырками» в силикатной решетке) нашли, что для расплава $Na_2O \cdot 2SiO_2$ $\Delta H = 12000$ *кал/г-экв*, $\Delta S = -6$ *кал/г-экв град*, а для $K_2O \cdot 2SiO_2$, $\Delta H = 8200$ *кал/г-экв*, $\Delta S = -8{,}2$ *кал/г-экв град*.

Как следует из этих данных, ΔG для силиката натрия в зависимости от температуры может быть как больше, так и меньше ΔG для силиката калия. Хотя экстраполяция этих результатов, полученных при высоких температурах, на температуру 950° С не является вполне обоснованной, все же данные Бокриса указывают на возможность близости значений ΔG для силикатов натрия и калия при 950° С.

При рассмотрении относительной подвижности катионов Na^+ и K^+ в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ нужно также учитывать сложный характер взаимодействия присутствующих в расплаве двух видов катионов с анионной сеткой расплава.

Ван-Артсдален и Яффе [5] нашли, что в расплаве KCl — LiCl наблюдается минимум на кривой электропроводность — состав. Они объясняют это явление взаимным влиянием катионов на анионную решетку, благодаря чему абсолютная подвижность одного из катионов зависит от свойств другого катиона. Можно ожидать, что такого рода взаимное влияние катионов имеет место и в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$. В пользу этого говорят данные Гельгофа и Томаса [6] по измерению электропроводности стекол с постоянным содержанием SiO_2, равным 85%, и изменяющимся соотношением Na_2O/K_2O при условии, что $\Sigma\, Na_2O + K_2O = 15\%$. Электропроводность этих стекол в функции от состава имеет ярко выраженный максимум.

ВЫВОДЫ

1. Измерены числа переноса катионов Na^+ и K^+ в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$.
2. Результаты опытов показывают, что подвижности ионов Na^+ и K^+ в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ близки.

Институт металловедения
и физики металлов
Центральный
научно-исследовательский
институт черной
металлургии
Москва

Поступила
14. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман, ДАН, 106, 491, 1956.
2. В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, ДАН, 102, 961, 1955.
3. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, Журн. физ. химии, 24, 1204, 1950.
4. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, Trans. Farad. Soc., 48, Part I, 75, 1952.
5. E. R. van Arstdalen, J. S. Jaffe, Journ. Phys. Chem., 59, 118, 1955.
6. G. Gehlhoff, M. Thomas, Zs. techn. Phys., 6, 544, 1925.

DETERMINATION OF THE CATION TRANSPORT NUMBERS IN THE MELT $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$

V. I. Malkin, S. F. Khokhlov, L. A. Shvartsman (*Moscow*)

Summary

The transport numbers of the cations Na^+ and K^+ have been measured in the melt $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$. The experimental results showed that the numbers are close to each other in value.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ 1,*n*-ГЕКСАМЕТИЛПОЛИХЛОРФЕНИЛЭТИЛСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов и Г. Е. Голубков

В литературе описаны электрические свойства полиорганосилокса без полярных групп или гетероатомов в органических радикалах [1– Представляет большой интерес изучить свойства этих негорючих теп стойких соединений, содержащих атом хлора в фенильном радика и установить влияние атома хлора на изменение полярности молекул по органосилоксанов и на свойства полимеров. В обсуждаемой работе б изучены свойства 1, *n*-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов об формулы:

$$(CH_3)_3-SiO-\left[\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ -Si-O- \\ Cl_mC_6H_{5-m} \end{array}\right]_n Si(CH_3)_3,$$

где $n=1,2,3$ и 4, а $m=1,2$ и 3.

Физические свойства соединений указанной группы приведены табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сосудом для измерений диэлектрической проницаемости тангеса угла поте удельного сопротивления служил алюминиевый цилиндр диаметром 70 *мм* и выс 15 *мм*, на верхние бортики которого накладывалась пластинка из молибдено стекла с закрепленным в центре ее вторым электродом, в виде диска. Первым электро являлся сам цилиндрический сосуд.

Охлаждение и нагревание производились в сосуде Дьюара, снабженном специа ным нагревателем. В качестве охлаждающей среды использовался жидкий воз заливаемый в сосуд через специальную воронку, выходящую поверх крышки со Дьюара. Крышка сосуда была изготовлена из полистирола.

Измерения при звуковых частотах велись при помощи моста, позволявшего мерять емкость с точностью до 3% и потери с точностью до $1\cdot10^{-4}$. Измерения радиочастотах велись на куметре, сопротивление — на гальванометрической у новке при напряжении 100 V. Коэффициент преломления определялся при пом рефрактометра ИРФ-22.

Перед измерениями жидкости выдерживались в вакууме, прогревались 3 при 120° С, сушились 17 час. над хлористым кальцием и затем переносились в с Дьюара.

Электрические свойства. Все исследованные соедине представляют собою полярные вещества. Те из них, которые содер один атом хлора в фенильной группе (I, II, III, IV), имеют удельное объ ное сопротивление при 20° от $6\cdot10^{10}$ до $5\cdot10^{12}\,\Omega$ *см*, и при изменении темпе туры от —20° до 200° оно уменьшается на три порядка (рис. 1).

По величине наклона кривых зависимости $\lg\rho$ от $1/T$ определял энергия активации для температур от 20 до 120° (табл. 2.).

Экспериментальные данные показывают, что величина энергии ак вации не остается постоянной, а возрастает по мере снижения темпе туры. Однако в пределах 60—200° ее можно считать постоянной. Заме также возрастание энергии активации с ростом длины молекулы.

Температурный ход диэлектрической проницаемости и тангенса у потерь подтверждает полярный характер этих жидкостей. Максималь

Таблица 1

Физические свойства 1,*n*-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов

№	Название соединения	Число атомов Si	Молекулярный вес	d_4^{25}	n_D^{25}	Вязкость в сантипуазах при 20° С	MR_D рассчит.	MR_D измерен.
I	1,3-Гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксан	3	346,85	1,0541	1,4847	23,0	97,23	94,26
II	1,4-Гексаметил-2,3-ди (хлорфенил)-2,3-диэтилтетрасилоксан	4	531,44	1,0634	1,5002	32,6	143,77	147,03
II	1,5-Гексаметил-2,3,4-три (хлорфенил)-2,3,4-триэтилпентасилоксан	5	716,03	1,1174	1,5041	54,4	190,31	189,77
V	1,6-Гексаметил-2,3,4,5,тетра-(хлорфенил)-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан	6	900,62	1,1504	1,5083	309,4	236,85	233,48
V	1,3-Гексаметил- 2-дихлорфенил-2 этилтрисилоксан	3	381,31	1,1108	1,4948	25,6	102,4	100,07
VI	1,4-Гексаметил-2,3-ди(дихлорфенил)-2,3-диэтилтетрасилоксан	4	600,35	1,1200	1,5110	165,9	153,48	160,50
II	1,5-Гексаметил-2,3,4-три(дихлорфенил)-2,3,4-триэтилпентасилоксан	5	919,40	1,1603	1,5250	29,3	204,87	216,42
II	1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетра-(дихлорфенил)-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан	6	1038,43	1,2620	1,5350	711,2	256,21	256,17
X	1,3-Гексаметил-2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксан	3	415,76	1,1950	1,5166	70,0	106,94	105,18
X	1,4- Гексаметил - 2,3-ди(трихлорфенил)-2,3-диэтилтетрасилоксан	4	669,25	1,2471	1,5250	420,7	164,98	164,46
XI	1,5-Гексаметил-2,3,4-три (трихлорфенил)-2, 3, 4-триэтилпентасилоксан	5	921,75	1,3397	1,5429	4890,2	223,03	216,84
II	1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетра(трихлорфенил)-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан	6	1176,23	1,3435	1,5470	—	281,03	277,65
II	1,3-Гексаметил-2- фенил-2-этилтрисилоксан	3	312,40	1,0147	1,4760	3,10	92,37	86,83
V	1,6-Гексаметил-2-дихлорфенил-2-этил-3,4,5-гексаметилгексасилоксан	6	603,63	1,0997	1,4700	26,1	153,1	153,14

Таблица 2

…ичины энергии активации, найденные по температурной зависимости вязкости, удельного сопротивления и времени релаксации

№	Число атомов Si	Энергия активации в *ккал/моль* по: вязкости при 20—120°	сопротивлению при 20—120°	времени релаксации	№	Число атомов Si	Энергия активации в *ккал/моль* по: вязкости при 20—120°	сопротивлению при 20—120°	времени релаксации
I	3	4,38	5,71*	21,6	VIII	6	10,48	10,85	23,4
II	4	5,21	6,43	26,3	IX	3	6,68	7,3*	17,5
II	5	5,61	6,06	19,3	X	4	8,97	8,34*	22,5
V	6	7,70	7,80	29,3	XI	5	13,24	12,4	28,4
V	3	5,37	5,38	25,9	XII	6	—	13,0	29,4
I	4	7,43	7,53	24,2	XIII	3	2,66	7,26	21,9
II	5	9,45	10,12*	22,3	XIV	6	5,1	6,92	19,5

* Найдено из температурной зависимости фактора потерь.

значения тангенса угла потерь с ростом частоты сдвигаются в обла
более высоких температур, сопровождаясь в этой области релаксаци
ным ходом изменения кривой диэлектрической проницаемости (рис.
Возрастание длины молекулы ведет к сдвигу области релаксации в с
рону более высоких температур (табл. 3). Увеличение числа хлорфени

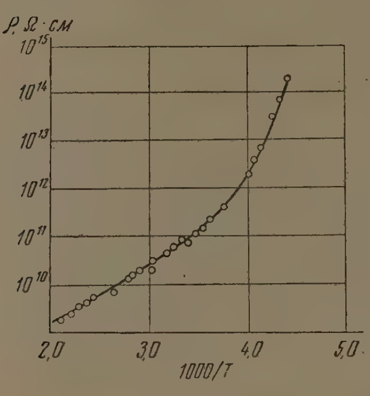


Рис. 1

ных групп в молекуле ведет к возрас
нию диэлектрической проницаемо
от 3,56 до 3,93. Величина диэлект
ческой проницаемости в стеклообр
ном состоянии остается постоянно
равной 2,75—2,80 для частот от 2·
до $1{,}5 \cdot 10^6$ *гц*.

Энергия активации частиц, оп
деленная из соотношения $\frac{d\,(\ln 2}{d(1/T}$
[4, 5], находится в пределах 19,
29,3 *ккал/моль*, т. е. значительно вы
энергии активации, найденной из т
пературной зависимости сопротив
ния при 20—120°.

Для соединений, содержащих о
и три хлорфенильных радикала в мо
куле, энергия активации ниже,
для соединений с двумя и четыр
радикалами.

Следует отметить, что энергия активации диполей несколько возр
тает с понижением температуры (или частоты). Это можно наблюдать
всех соединений этой группы.

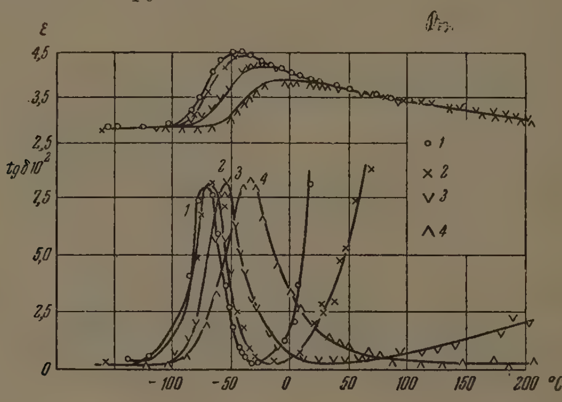


Рис. 2. *1*—200, *2* — 1000, *3* — $5 \cdot 10^4$, *4*—$1{,}5 \cdot 10^6$ гц

У соединений, содержащих два атома хлора в фенильной гру
(V, VI, VII, VIII), удельное сопротивление при 20° равно $3 \cdot 10^{11}$ до 2·
Ω см: с ростом температуры от —20° до 200° оно уменьшается на чет
порядка, причем наиболее резко при повышении температуры от —
до 20° и более плавно при дальнейшем нагревании.

По сравнению с соединениями, содержащими один атом хлора в
нильной группе, они имеют большее значение сопротивления при низ
температурах и тот же порядок для высоких температур.

Энергия активации, найденная из ρ-кривых, с ростом длины молеку
возрастает. Заметно также возрастание энергии активации для кажд

инения с понижением ее температуры. Из соединений, молекулы ко-х содержат один и два атома хлора в фенильном радикале, при оди-вой длине молекул последние имеют бо́льшую энергию активации. енение диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь от тем-туры при различных частотах подтверждает полярный характер этих инений. Максимальные значения тангенса угла потерь с ростом часто-двигаются в область более высоких температур, сопровождаясь соот-твующим изменением диэлектрической проницаемости.

величение числа звеньев в молекуле ведет к перемещению области ре-ации в сторону высоких температур и сопровождается ростом ди-

Таблица 3

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь 1,n-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов

Число полихлорфенильных звеньев в молекуле	$\text{tg}\,\delta_{\text{макс}} \times 10^2$ при 200 *гц*	$t°$ для $\text{tg}\,\delta_{\text{макс}}$		Диэлектрическая проницаемость		
		при 200 *гц*	при $1{,}5 \times 10^6$ *гц*	20° при 200 *гц*	при стекловании	максимальная при 200 *гц*
1	7,2	— 90	—57	3,56	2,75	4,34
2	7,9	— 63	—28	3,82	2,80	4,30
3	7,4	— 74	—34	3,78	2,80	4,48
4	5,9	— 54	—21	3,93	2,80	4,28
1	8,7	— 70	—42	3,43	2,75	4,03
2	5,5	— 57	—20	3,58	2,75	3,97
3	6,9	— 50	— 4	3,62	2,80	3,83
4	6,3	— 43	0	3,69	2,82	3,86
1	9,0	— 70	—26	3,78	2,92	4,27
2	7,5	— 58	— 8	3,85	3,05	4,26
3	6,3	— 24	21	3,96	2,90	4,14
4	5,3	— 17	30	3,91	3,00	3,98
0	3,4	—110	—89	2,62	2,65	2,99
1	6,1	— 77	—37	3,35	2,90	3,84

трической проницаемости от 3,43 до 3,69. Величина диэлектри-ой проницаемости в стеклообразном состоянии $\varepsilon_{\text{тв}}$ остается постоянной всех жидкостей и равной приблизительно 2,75—2,80. Максималь-значения диэлектрической проницаемости для жидкостей второй ппы меньше, чем для первой; соответственно меньше отношение $\varepsilon/\varepsilon_{\text{тв}}$.

нергия активации, определенная из кривых $\ln 2\pi f$ от $1/T$, имеет зна-ия 25,9—22,3 *ккал/моль* и близка к значениям энергии, полученным из вых $\lg \rho$ от $1/T$ для низких температур.

Как и для соединений первой группы, с понижением температуры на-дается возрастание энергии активации, найденной по $\ln 2\pi f$.

Соединения, содержащие три атома хлора в фенильном радикале , X, XI, XII), имеют удельное сопротивление в пределах $7 \cdot 10^{11}$—10^{12} Ω *см*, уменьшающееся на 1—2 порядка при 200° С; падение сопро-ления с ростом температуры более резкое, чем у соединений первой торой групп. Поэтому величина энергии активации у них больше. овременно следует отметить возрастание энергии активации с ростом ны молекул.

Температурный ход диэлектрической проницаемости и тангенса угла ерь аналогичен первым двум группам соединений с той разницей, области проявления диэлектрической релаксации сдвинуты в сторону ее высоких температур.

Увеличение длины цепи молекулы ведет к сдвигу области релакс в сторону более высоких температур и возрастанию диэлектрической ницаемости от 3,78 до 3,96. Значение диэлектрической проницаем в стеклообразном состоянии находится в пределах 2,90—3,05, т. е сколько выше, чем для первой и второй групп. Максимальные знач диэлектрической проницаемости несколько выше, чем для второй гру и меньше, чем для первой. Отношение $\varepsilon_{макс}/\varepsilon_{тв}$ меньше, чем для пе и второй групп, а зависимость от длины молекулы повторяет зависим для первой группы.

Энергия активации, найденная из зависимости $\ln 2\pi f$ от $1/T$, нахо в пределах 17,5—29,4 *ккал/моль*. С ростом температуры или частоты гия активации для каждой жидкости понижается.

Для сравнения проведено исследование соединения XIII, анал ного I, V, IX, но не содержащего в молекуле атомов хлора.

При выяснении влияния длины молекулы представляет интерес с нение XIV, содержащее лишь одно звено с дихлорфенильным радика и три звена диметилсилоксана, имеющее длину цепи, равную IV, XII.

Удельное сопротивление XIII при 20° С лежит в пределах 5 а XIV — $9{,}5 \cdot 10^{12}$. Из сравнения энергии активации вязкого течен проводимости, а также учитывая возрастание произведения вязкос проводимость с ростом температуры, можно сделать заключение, обоих соединениях токоведущие ионы связаны с молекулой сил чем молекулы между собой.

Соединение XIII не имеет хлора в фенильной группе, но за счет кремний — кислород проявляет полярные свойства и при очень ни температурах имеет максимум тангенса угла потерь и соответству изменение диэлектрической проницаемости.

Тангенс угла потерь в максимуме имеет величину 0,034 при 20 и спадает до 0,026 при $1{,}5 \cdot 10^6$ *гц*, т. е. имеет в два, три раза мен значение, чем у рассмотренных ранее всех соединений, содерж хлор в фенильной группе.

Соединение XIV имеет полярный радикал дихлорфенил, экра ванный диметилсилоксанными звеньями. Этим объясняется мень чем у V, величина диэлектрической проницаемости, равная 3,35, мен значение тангенса угла потерь, более широкий температурный инте области релаксации.

Введение диметилсилоксанных звеньев удлиняет молекулу и за няет перемещение токопроводящих частиц, по сравнению с соедине V. Энергии активации, найденные по сопротивлению, равны для и для XIV — 6,9 *ккал/моль*. Однако при понижении температуры вза действие молекул вещества V увеличивается больше, чем у XIV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотность исследованных соединений возрастает с увеличением д молекул, а также с введением в молекулу атомов хлора.

Подобная же зависимость имеет место для коэффициента преломл который увеличивается с ростом числа атомов хлора в молекуле, с р длины молекулы (рис. 3). При возрастании температуры коэффи преломления молекул с большим числом атомов хлора в фени радикале уменьшается значительнее, чем у молекул с меньшим ч атомов хлора.

Следует отметить, что плотность и коэффициент преломления для гексаметил-2-дихлорфенил-2-этил-3,4,5-гексаметилгексасилоксана, и щего длинную молекулу, меньше, чем для 1,3-гексаметил-2-дихлорф 2-этилтрисилоксана, причем коэффициент преломления его также

у 1,3-гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксана. Таким образом нали- диметилсилоксановых звеньев уменьшает оптическую активность кости.

Рассматривая значения вязкости жидкостей, можно сделать заклю- е, что основное влияние на величину вязкости оказывает введение ов хлора. Вязкость соеди- я XIII при 20° равна 3,10 *ипуаз*, а 1,3-гексаметил-2- фенил -2- этилтрисилокса- 23,0. Вязкость 1,6-гексаме- 2-дихлорфенил-2-этил-3,4,5- аметилгексасилоксана, име- го длину, равную длине мо- л IV, VIII, XII, значи- но меньше, чем у этих еств, и равна 26,1 *сантипуа-*

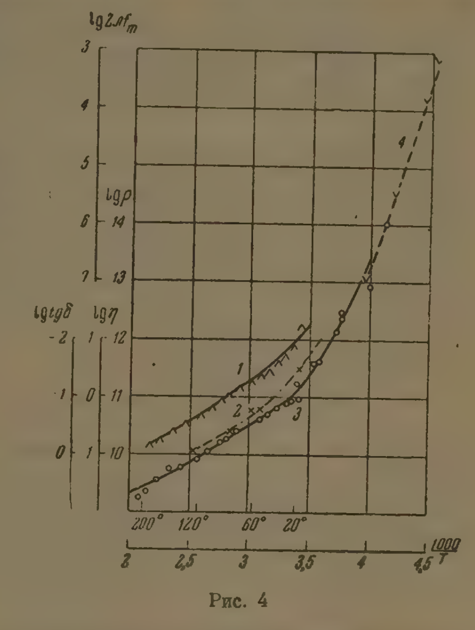


Рис. 4

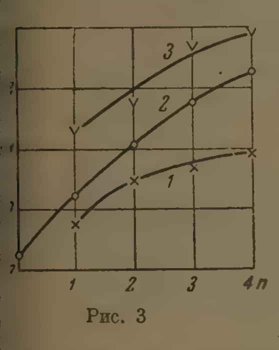


Рис. 3

т. е. почти равна вязкости 1,3-гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтри- оксана (табл. 1).

Общий ход кривых диэлектрической проницаемости и тангенса угла ерь при изменении температуры для различных частот дан на рис. 2. остальных соединений ход кривых аналогичен, сдвигаясь лишь при пературе в ту или иную сторону. Величины сдвига характеризует . 3.

Если представить зависимости $\lg \rho$, $\lg \eta$, $\lg \varepsilon \operatorname{tg} \delta$, $\lg \tau$ от $1/T$ на одной вой, изменяя их положение так, чтобы кривые совпадали при одних ех же температурах, то кривые $\lg \eta$, $\lg \rho$, $\lg \varepsilon \operatorname{tg} \delta$ сливаются, а кривая служит их продолжением, как это видно на рис. 4. Отсюда следует ать вывод, что энергии активации частиц, найденные из вязкости опротивления, примерно равны, как это и подтверждается эксперимен- ьными данными, приведенными в табл. 2.

Диэлектрическая проницаемость, как уже отмечалось ранее, возра- т при введении атомов хлора в фенильный радикал.

Наибольшее возрастание имеет место при введении трех атомов хлора, ьшее при введении одного атома и еще меньшее — при введении двух мов в один фенильный радикал.

Как известно, диэлектрическая проницаемость возрастает с возраста- м дипольного момента.

Для исследованных жидких полимеров дипольные моменты были изме- ы в растворе бензола [6].

В соединениях IX—XII с тремя атомами хлора в фенильном радикале ций дипольный момент молекулы больше, чем в веществах с одним вумя атомами хлора в фенильном радикале.

ВЫВОДЫ

1. Введение атома хлора в кремнийорганические полимеры ряда гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов и увеличение числа зв с хлорфенильными группами в молекуле повышает температуру ст вания, диэлектрическую проницаемость, энергию активации вя течения и энергию активации, определенную кондуктометрически.

2. Введение в молекулу 1,n-гексаметилполихлорфенилэтилсилок вместо хлорфенильных групп диметилсилоксанных звеньев ведет к у шению межмолекулярных сил взаимодействия по сравнению с мо лами с таким же числом атомов кремния, но содержащими хлорфенил радикалы.

3. Дипольные моменты 1,n-гексаметилполихлорфенилэтилсилок увеличиваются с ростом цепи молекулы. Введение двух атомов хл фенильную группу приводит к некоторому уменьшению дипольных м тов по сравнению с 1,n-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанами держащими один и три атома хлора в фенильной группе.

4. 1,n-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксаны имеют релаксацио характер зависимости tgδ, и ε от температуры и частоты.

Электротехнический
институт им. В. И. Ленина,
Москва

Поступил
16. VII. 1

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат. М 1955.
2. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, Журн. техн. физики, 26, 1690,
3. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, 1957 6
4. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, М. 1949.
5. Г. Я. Михайлов, Усп. химии, 24, 875, 1955.
6. G. Hedestrond, Zs. phys. Chem., B2, 429, 1929.

THE ELECTRICAL PROPERTIES AND THE STRUCTURE OF 1,n-HEXAMETHYLPOLYCHLOROPHENYLETHYLSILOXANES

***K. A. Andrianov* and *G. E. Golubkov* (*Moscow*)**

Summary

The incorporation of a chlorine atom in organosilicon polymers of the series 1, methylpolychlorophenylethylsiloxanes and an increase in the number of units with phenyl groups in the molecule raises the vitrification temperature, the dielectric co the activation energy of viscous flow and the activation energy as determined fr resistance. The substitution of dimethylsiloxane units for chlorophenyl groups 1,n-hexamethylpolychlorophenylethylsiloxane molecule leads to a diminishing intermolecular energy as compared with molecules of the same number of silicon but with chlorophenyl radicals. The dispersion of light differs with the 1,n-hexamethylpolychlorophenylethylsiloxane liquids, increasing with the number con atoms in the molecule and with the number of chlorine atoms in the phenyl The dipole moments of the 1,n-hexamethylpolychlorophenylsiloxanes increase with of the molecular chain. The incorporation of two chlorine atoms in the phenyl somewhat lowers the dipole moment in comparison with 1,n-hexamethylpolychlo nylethylsiloxanes containing one and three chlorine atoms in that group. The te ture and frequency dependence of tg. δ and ε of 1,n-hexamethylpolychlorophenyle oxane is of a relaxation character.

ВОПРОСУ ОБ ОТНОШЕНИИ МУСКОВИТА К НАГРЕВАНИЮ

И. Августиник, Л. В. Козловский и П. Ф. Коновалов

эеди слюд наиболее важное промышленное значение имеет мусковит, дающий высокими диэлектрическими свойствами, что в сочетании способностью расщепляться на тонкие листочки делает этот минерал одным для изготовления электрических конденсаторов.

качестве объекта нашего исследования был выбран карельский муско- обладающий сравнительно высокой термической и химической устой- стью. Химический состав мусковита: SiO_2—44,80; TiO_2 — 0,25; $_3$—35,54; Fe_2O_3—3,05; CaO— 0,32; MgO — 1,37; Na_2O —1,58; K_2O— потери при прокаливании — 4,70%.

оказатели преломления мусковита N_g—1,598; N_p— 1,558; N_g— N_p— ; в качестве примесей присутствуют отдельные кристаллы рутила и ита.

ак известно, химическая стойкость, прозрачность, упругие свойства овита изменяются при нагревании его [1].

своем исследовании мы исходили из предположения, что происхо- е при нагревании перегруппировки ионов должны получить свое кение на отношении прокаленного мусковита к действию кислоты. еденные нами [2], а также рядом других исследователей работы] показали правильность такого предположения в отношении таль- ирофиллита и каолина, являющихся, как и мусковит, минералами тинчатого строения.

орошок мусковита, измельченный до размеров частиц менее 0,1 *мм*, помещался форовые тигли в количестве 10—15 *г* и обжигался при температурах от 300° до (через каждые 100°) с длительностью выдержки при каждой температуре 1,3 и

ля лучшего сопоставления свойств прокаленных образцов был применен рмический метод», описанный нами в ряде работ [2,5,9].

работе определялись потери при прокаливании, изменение линейных размеров ца при нагревании, изменение оптических свойств прокаленных образцов. Для и химической устойчивости была про- обработка порошка прокаленного ма- а 6%-ном растворе соляной кисло- ля выяснения фазового состава были рентгенограммы на ионизационной оустановке.

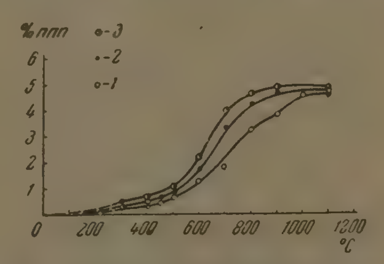


Рис. 1. Кривые обезвоживания мусковита при различной длительности обжига: *1* — 1 час, *2* — 3 и *3* — 5 часов

ыделение воды из мусковита сходит по мере его накаливания зномерно (рис. 1). Наблюдаются тадии: первая — до 400—450° С, удаляется 10—12% всей во- одержащейся в минерале, после количество ее, выделяющееся при ливании до 600° С, уменьшается; я — в пределах 600—900°, ког- ыделяется главная часть воды. ыделение воды в первую стадию не связано с удалением ионов OH^{-1}. е вероятным кажется предположение о выделении в этом случае , находящейся в слюде в виде твердого раствора [1].

Во вторую стадию выделяется конституционная вода [10]. Об
живание мусковита заканчивается при 1100° С. При увеличении дли
ности выдержки кривые обезвоживания сдвигаются, как обычно, в сто
более низких температур.

Для сопоставления хода обезвоживания с изменением размеров кристаллов
было произведено измерение длины образца при нагревании (рис. 2),

Образцы-стержни длиной 100—120 *мм* были приготовлены протяжкой через
штук при добавке раствора декстрина, высушены и помещены в дилатометр си
ГИКИ. Первая небольшая усадка
100°С может быть связана с выдел
воды из декстрина. В интервале
400° С наблюдается некоторое ра
ние, связанное с выделением из
вита воды, вероятно, находящейс
де твердого раствора в слюде. При
нейшем нагревании после небо
усадки при 450° С наблюдается
тельное расширение образца, дост
щее 1,64% при 850°С. При более
ких температурах происходит
образца, связанная со структу
изменениями мусковита и с появл
стеклофазы, что подтверждается
графическим и рентгеновским ана

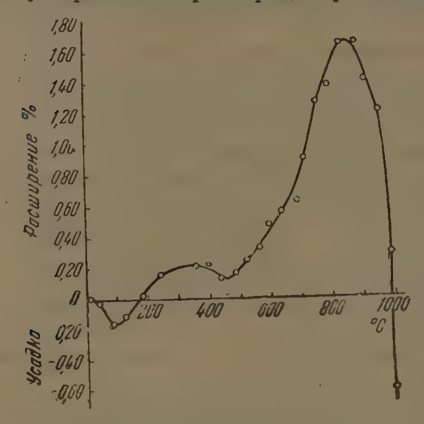


Рис. 2. Кривая расширения образца, изготовленного из измельченного мусковита

Для выяснения причин резко
ширения образца в интервале 400—
была произведена обработка про
ных образцов 6%-ным раствором
ной кислоты; предполагалось, что
ширение связано с ослаблением
между ионами решетки мусковита
соб подобного химического воздей
был ранее с успехом применен
исследователей [2,4—8,11]. Обра
образцов производилась в течение
при температуре кипящей водяной бани. Осадок промывался водой до освоб
ния от ионов Cl^{-1} и подвергался химическому анализу на содержание кремн
суммы полуторных окислов, потери при прокаливании, гигроскопической влаж

Результаты анализов, рассчитанные на прокаленное вещество, приве
в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при прокаливании мусковита в инте
400—800° С происходит уменьшение количества R_2O_3 в остатках муско
составляющее 3,47% при обжиге в течение 1 часа и 1,03% при обж
течение 5 час., что приводит к мысли об ослаблении связей в крист
ческой решетке мусковита в этом интервале температур.

Уменьшение растворимости R_2O_3 после прокаливания муск
при 800° С указывает, в свою очередь, на связывание ионов в новую
более устойчивую к действию соляной кислоты.

Небольшое абсолютное количество R_2O_3 (до 3,47%), переход
в раствор, свидетельствует о трудности проникновения раствор
внутрь «пакета» кристаллической решетки мусковита.

Несмотря на полное обезвоживание мусковита, разрушения его кри
лической решетки при 800—1000° С не наблюдается, что было отм
также Бреном [11] и Ринне [13, 14].

Следует также заметить, что, судя по данным табл. 1, длительное
вание вызывает при 800° С повышение устойчивости решетки муско
по-видимому, вследствие развития реакций образования новых фа
рассмотрено далее.

Кристаллооптическому анализу были подвергнуты образцы не
женного мусковита и прокаленные при 400, 600, 800, 900, 1000,

Таблица 1

…ские составы образцов мусковита, прокаленных при разных температурах в течение 1 и 5 час. после обработки 6%-ным раствором HCl

…ту-	Прокаливание 1 час.			Прокаливание 5 час.		
	SiO_2	R_2O_3	Сумма	SiO_2	R_2O_3	Сумма
	49,46	38,62	88,08	49,46	38,62	88,03
	—	—	—	49,36	39,32	88,68
	47,48	38,95	86,43	48,94	39,04	87,98
	—	—	—	49,37	38,97	88,34
	47,92	37,36	85,28	—	—	—
	—	—	—	49,63	38,62	88,25
	52,09	35,48	87,57	51,96	37,74	89,70
	49,34	38,57	87,92	50,16	38,52	88,68
	54,22	34,52	88,47	48,34	39,78	88,12
	50,48	39,67	90,13	51,15	39,85	99,00

Таблица 2

…ние показателей светопреломления мусковита, прокаленного при разных температурах в течение 5 час.

…писание образца	N_g	N_p	N_g-N_p	Примеси	Фазовый состав, %	Примечание
…епарат содержит листочки и чешуйки мусковита	1,598± ±0,003	1,558± ±0,003	0,040	Единичные иголки рутила и мало хлорита	99—100% мусковита	
То же	1,597± ±0,003	1,558± ±0,003	0,039	То же	То же	
» »	1,594± ±0,003	1,558± ±0,003	0,036	» »	» »	
» »	1,590± ±0,003	1,558± ±0,003	0,032	» »	» »	
…ются включения …отропной фазы. Часть …шуек слюды окра…ена в желтый цвет	1,586± ±0,003	1,552± ±0,003	0,034		98,7% слюды и 1,3% листочков с изотропной фазой	Количество листочков слюды с изотропной фазой увеличивается
…три листочков слю… появляется изот…пная фаза	1,585± ±0,003	1,549± ±0,003	0,036	» »	Мусковит 96%; 2% слюды с изотропной фазой и 2% стекла	N стекла = 1,539
…точков и чешуек …юды нет. Новая …исталлическая фа… и стекло	1,540*± ±0,003	1,536± ±0,003	0,006		Новая кристаллическая фаза 89—90%;*	
…овная масса состоит … кристаллической …азы	1,540± ±0,003	1,536± ±0,003	0,006		Кристаллов 87%; стекло 13%	N стекла — 1,533
…текле рассеяны мел…ие кристаллы корун… и муллита	—	—			Основная масса; стекло	N стекла — 1,533

…таблице приведены показатели светопреломления новой кристаллической фазы.

1200 и 1300° С в течение 5 час. Результаты этого исследования пр
дены в табл. 2.

Ход изменения показателей светопреломления мусковита,

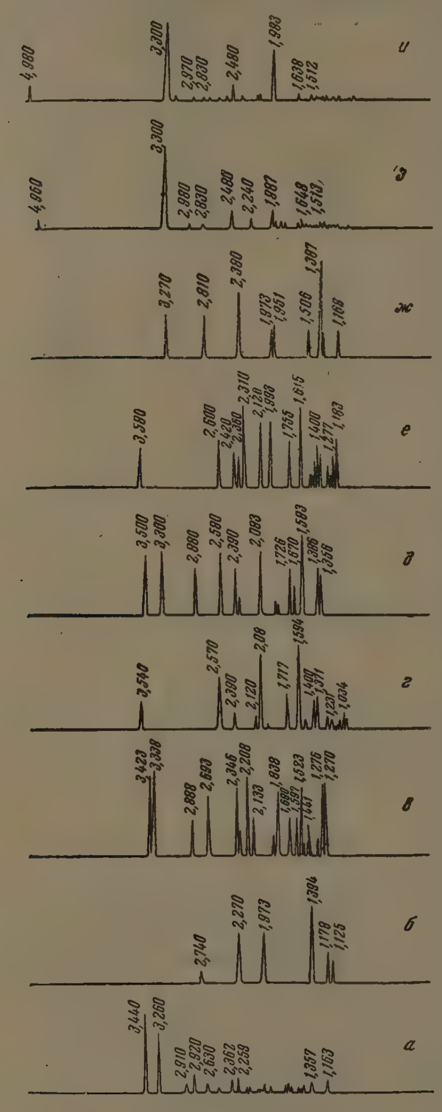


Рис. 3. Рентгенограммы: *а* — лей
б — γ - Al_2O_3; *в* — муллита; *г*
Al_2O_3 и мусковита, прокаленного
д— 1300° 10 час., *е* — 1300° 1 час.
1100° 10 час.; *з* — 1100° 5 час.; *и*
прокаленный образец.

каленного при разных темпер
рах в течение 5 час., свидетел
вует о большой прочности его
сталлической решетки. Вели
N_p изменяется лишь после пр
ливания мусковита при 800° С,
при температуре наибольшего
воживания этого минерала.

В мусковите, прокаленном
1000°, наблюдается появление
тропного вещества, показатель
ломления которого меньше, ч
слюды, в которой оно заключ

После прокаливания при 1
в препаратах не наблюдалось н
ного кристалла слюды. Вместо
появляется новая кристалличе
фаза: N_g—1,540; N_p—1,536; N
N_p—0,006.

Близость показателей свето
ломления новой кристалличе
фазы к таковым для α-$K_2O \cdot Al$
$\cdot 2SiO_2$ позволяет считать,
результате распада решетки му
вита при 1100°С возникает н
фаза $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Для уточнения кристалл
ских фаз были сняты рентгеног
мы непрокаленного мусковит
также прокаленного при 100
течение 5 час., при 1100° в те
10 час., при 1300° в течение
10 час.

Так как в ряде исследов
встречаются указания на то, что
нагревании мусковита образу
при 900 и 950° γ-Al_2O_3, лейцит
также — при 1140—1170°—лейцит, корунд, кремнезем [16], и при 150
муллит [17], то нами были сняты рентгенограммы α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3,
цита, а также для сравнения приведена рентгенограмма муллита
Сравнение рентгенограмм сделано на рис. 3.

Как показывает рентгеноанализ, при прокаливании до 1000°С кри
лическая решетка мусковита не претерпевает изменений, а при 1
линии, характерные для мусковита, полностью исчезают, уступая
линиям соединения, которое мы отождествили с α - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2S$

* Эти линии близки таковым синтетического калиофиллита по работе Р. Ба
Л. Хиндса, Е. Уайта [19].

ри прокаливании до 1300°С на рентгенограммах появляются линии нда, а при более длительном прокаливании (10 час.) — муллита, подтверждается также результатами кристаллооптического анализа. нашей работе не подтверждаются данные А. II. Цветкова и Е. II. Валькиной [17], а также А. В. Шмаковой [16] и А. Цветша [15] о появлепри 900—1170°С кристаллов лейцита, γ-Al_2O_3, муллита и кремне-.

результате нашего исследования высокотемпературные превращения овита представляются в следующем виде:

$$K_2O\cdot3Al_2O_3\cdot6SiO_2\cdot H_2O \xrightarrow{1100^\circ} \alpha\text{-}K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + \text{стекло} \xrightarrow{1300^\circ}$$

мусковит

$$\rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 + 3Al_2O_3\cdot2SiO_2 + \text{стекло.}$$

корунд муллит

веденная схема не находится в противоречии с диаграммой состояния емы K_2O — Al_2O_3—SiO_2 Боуэна и Шерера [20].

ВЫВОДЫ

. Выделение воды при дегидратации мусковита происходит в две ии: до 400—450° выделяется 10—12%, а в интервале 600—900° выдеся основное количество воды, конституционно связанной с кристаллиой решеткой мусковита.

. Расширение образца, изготовленного из тонкомолотого мусковита, сходит также в две стадии: первая при 400° (около 2% начальной ы) и вторая — при 850—900° (около 1,7% начальной длины), что может связано со стадийным выделением воды.

. Воздействие 6%-ного раствора соляной кислоты на мусковит, прокаый при разных температурах, свидетельствует о наличии оптимума воримости глиноземистой составляющей мусковита при 800°С по призначительного ослабления межионных связей при этой температуре. ко абсолютное количество окислов R_2O_3, переходящих в раствор, лико, что связано с закрытым строением пакета решетки мусковита.

. Судя по показателям преломления в мусковите, прокаленном при ° С, появляется изотропное вещество, а с 1100°С появляется новая таллическая фаза с N_g=1,540 и N_p=1,536.

. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что 000° решетка мусковита не претерпевает изменения, а с 1100°С полью разрушается и возникает фаза α-$K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$, которая расется при 1300°С на корунд, муллит и стекло.

Технологический институт
им. Ленсовета
Ленинград

Поступила
23. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

С. К. Лашев, Слюда, Прометстройиздат, 1948.
. И. Августиник и Л. В. Козловский, Журн. прикл. химии, 7, 956.
. Thilo u. H. Schuneman, Zs. anorg. all. Chem., 212, 369, 1933.
. Л. Ефремов и II. Г. Гусева, Минеральное сырье, 2, 24, 1935.
. И. Августиник и В. С. Вигдергауз, Огнеупоры, 5, 218, 1948.
. М. Соколов, Изв. СПБ технолог. ин-та, в. 13, 1913.
. И. Искюль, Труды Гос. иссл. керам. ин-та, 21, 1925.
. В. Юрганов и М. В. Зусманович, Труды Гос. иссл. керам. ин-та, 1, 1929.
. И. Августиник, П. З. Тандура, Л. И. Сверчкова, Журн. прикл. химии, II, 22, 1150, 1949.

10. В. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949.
11. П. А. Земятченский, Труды СПБ об-ва естеств. испытателей, Отд. ге и минер., 2, 21, 1896.
12. A. Brun, Bull. Soc. Fr. de Min., 36, 44, 1913.
13. F. Rinne, Zs. Kristallogr., 61, 113, 1924.
14. F. Rinne, Ber., 76, 961, 1924.
15. A. Zwetsch, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 15, 14, 1934.
16. А. В. Шмакова, Записки Всерос. минералог. об-ва, 52, № 1—2, 1942.
17. А. И. Цветков, Е. П. Вальяшихина, Тезисы докладов на V Вс конф. эксперимент. минералогии и петрографии, Изд-во АН СССР 1956 г.
18. A. Anderson, Amer. Journ. Sci., 22, 109, 1931.
19. R. Barer, L. Hinds, F. White, Journ. Chem. Soc., 1466, 1953.
20. W Bowen, J. Schairer, Amer. Journ. Sci., 2, 253, 681, 1955.

CONCERNING THE RELATION OF MUSCOVITE TO HEAT

***A. I. Avgustinik*, *L. V. Kozlovskiǐ* and *P. F. Konovalov* (Leningrad)**

Summary

The evolution of water during the dehydration of muscovite takes place in two stag up to 400—500° C. 10—12% of the water constitutionally linked to the crystal lattice evolved and in the interval 600—900°, the bulk of the water. An increase in the dimensi of a specimen prepared from finely ground muscovite also took place in two stages, first at 400° (about 2% of the initial length) and the second at 850—900° (about 1.7% the initial length), which may be associated with the two stage evolution of water..

The action of a 6% HCl solution on muscovite heated at 800°, showed that there is an o mum dissolution of the alumina component at 800° owing to the considerable weaken of interionic bonds at that temperature. However, the absolute amount of the dissol oxides R_2O was not large because of the closed structure of the muscovite lattice pacl

Judging from the refractive index an isotropic substance appears in the musco heated at 1000° C, and at 1100° C a new crystalline phase with $N_g = 1.540$ and $N_p = 1.536$ is formed.

An x-ray analysis carried out with an ionization camera bore evidence that change occurs in the muscovite lattice at 1000°, but that it is completely disintegra at 1100° with the formation of the phase α — $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ that at 1300° decompo to corundum, mullite and glass.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА МАГНИИ

Б. Н. Кабанов и Е. В. Барелко

...мерение перенапряжения водорода на легко пассивирующихся ...роотрицательных металлах сопряжено с трудностями. Процессы ...вации, активации и «сверхактивации», скорость которых зависит от ...циала [1] или от плотности тока [2], изменяют состояние поверх... электрода в самом процессе снятия кривых перенапряжения водо... Поэтому одна и та же кривая в разных своих частях нередко соот...ует разным состояниям поверхности, что затрудняет использование ...х для теоретических выводов. Определение состояния поверхности ... окисляющихся металлов тоже связано с трудностями, и при изме... перенапряжения состояние поверхности обычно не контролируется, ...принимаются меры для достаточного освобождения поверхности от ...ов. Очевидно, поэтому в случае таких металлов, как магний, алю..., бериллий, нет надежных данных о перенапряжении на них [3]. ...мерение перенапряжения водорода на магнии представляет большой ...ес именно в связи с тем, что в этом случае можно более надежно ...рить установленный прежде для железа [4] факт понижения перена...ения водорода при снятии с поверхности металла адсорбированного ...рода. При исследовании перенапряжения на железе снятие кислорода ...водилось при помощи катодной поляризации, т. е. одновременно ...рением перенапряжения на окисленном металле. При помощи срав...ьно быстрых измерений можно было определить положение и наклон ...й перенапряжения на окисленном железе благодаря тому, что вос...вление адсорбционных окислов на железе в щелочном растворе про...ит сравнительно медленно.

... случае магния полное восстановление поверхности при катодной ...изации, по-видимому, не достигается, зато благодаря мягкости ...ла легко удаляется его слой вместе с окислами в виде стружки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

...етодика. Измерения перенапряжения водорода на магнии производились в ...нном приборе, схематически изображенном на рис. 1. Магниевая палочка встав... в стеклянную трубку *1*, к верхней части которой она пришлифовывалась так, что ...одом являлся верхний торец палочки. Наружная поверхность трубки *1* являлась ...нней частью цилиндрического шлифа, при помощи которого электрод вводился ...р. Над электродом находился кварцевый колпачок со скребком *3*, соединен...шлифом со стеклянной трубкой. Скребок, при помощи которого зачищалась по...сть магниевого электрода, приводился во вращение вручную при помощи этой ..., снабженной ртутным затвором.

...ектродом сравнения являлся водородный электрод в том же растворе, соединен...ячейкой сифоном *4* через шлиф *5* (сифон нарисован отдельно справа вверху на ... Электрод сравнения мог присоединяться также через трубку *6*. Измерения ...иала электрода производились компенсационным методом, а при быстрых изме... потенциала — при помощи катодного осциллографа с фотозаписью или катод...ольтметра. Измерение емкости двойного слоя производилось при помощи импе...го компенсационного моста. Электрод для поляризации постоянным током при...ялся через трубку *7*. Измерения производились в атмосфере водорода, который ...ся через трубку *8*.

...еталл содержал свыше 99,95% магния, 0,03% Mn, 0,0075% Fe и 0,004% Al. Рас... KOH готовились из реактива марки «х.ч». в дважды перегнанной воде. Хлори...алий перекристаллизовывался и прокаливался.

...ред опытом с поверхности электрода кварцевым ножом на воздухе снималась ...ка, электрод возможно быстро (в течение нескольких секунд) переносился в рас-

твор, и либо быстро производились измерения, либо для установления воспроизводимого (пассивного) состояния поверхности электрод выдерживался без поляризации 20—30 мин. до постоянства потенциала.

Результаты опытов. На рис. 2 приведены значения перенапряжения водорода, измеренного в $2N$ KOH компенсационным методом. Участок кривой *1* обозначает область потенциалов, которые устанавливаются мгновенно. Коэффициент наклона кривой в этой части равен 0,17 V. Пунктиром (участок *2*) обозначена область потенциалов, которые достигаются после длительного (по сравнению с 0,1 сек.) изменения потенциала во времени * и соответствуют изменяющемуся состоянию поверхности. Для получения значений перенапряжения, соответствующих одному и тому же состоянию поверхности, мы применили в этой области плотностей тока быстрые (в 0,1 сек.) измерения потенциала при помощи короткопериодного катодного вольтметра (рис. 3). Коэффициент наклона кривой перенапряжения при плотностях тока $3\cdot10^{-4}$—$2\cdot10^{-2}$ A/$см^2$ оказался приблизительно равным 0,5 V.

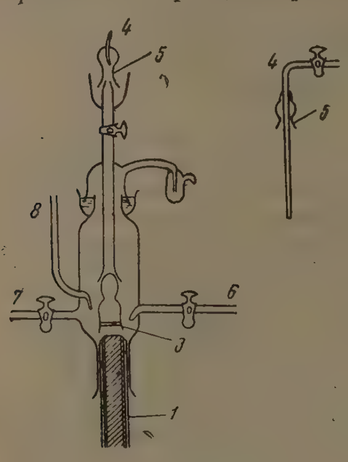


Рис. 1. Схема прибора

Сопоставление данных для одного и того же состояния окисленности поверхности электрода представлено на рис. 4 (кривая *1*), из которого видно, что кривая перенапряжения водорода получается с двумя различными участками, имеющими разные наклоны.

После сильной катодной поляризации, например при $i = 3\cdot10^{-1}$ A/$см^2$, абсолютная величина перенапряжения водорода оказывается сниженной, и наклон кривой перенапряжения оказывается уменьшенным с 0,5 до 0,36 V (отрезок кривой *2* на рис. 4). Это снижение перенапряжения можно объяснить частичным восстановлением адсорбционных окислов [потенциал поляризации — 1,74 V близок к равновесному потенциалу магниевого электрода в данном растворе (—1,86V)].

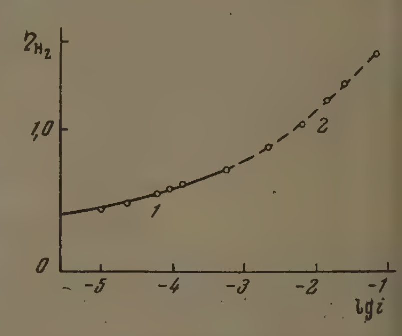


Рис. 2. Перенапряжение водорода (длительные измерения)

При еще больших плотностях тока перенапряжение водорода еще немного снижается и при плотности тока в несколько ампер на $см^2$ равняется 1,7 V **. Результаты измерения потенциала при этом становятся ненадежными (преувеличенными) из-за возможности омической ошибки. Кроме того, при больших плотностя[х]

* Учитывать в данных условиях связанного с заряжением двойного слоя замедления изменения потенциала практически не нужно, так как плотности тока велик[и] и даже при $3\cdot10^{-5}$ A/$см^2$ на заряжение двойного слоя при переходе с одной плотнос[ти] тока на другую требуется менее 0,1 сек. времени. Омическое сопротивление окисн[ых] пленок при плотностях тока, не превышающих $2\cdot10^{-2}$ A/$см^2$, учитывать также [не] требуется, поскольку наши измерения, проведенные при 2000 *гц*, показали, что ом[и]ческое сопротивление окисленных электродов меньше 0,5 Ω $см^2$.

** Для избежания местного разогревания раствора и электрода в этих опыт[ах] применялось интенсивное размешивание раствора и термостатирование прибор[а].

ка толкование результатов измерения перенапряжения осложняется лением сверхактивации [2,5].

После анодной поляризации, производившейся в течение 10 мин. при отности тока $2 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2}, перенапряжение водорода, измеренное при льших плотностях тока (через 15 сек. сле начала катодной поляризации), оказалось сниженным на несколько десях вольта. Продолжительная катодная ляризация восстанавливала первональные значения перенапряжения водода. Явление понижения перенапряжея можно было бы объяснить просто еличением истинной поверхности электда вследствие неравномерного растворея анодным током, если бы не было установлено, что такая же предварительная работка вызывает при небольших кадных токах повышение перенапряжения дорода. Можно предположить, что сильяя анодная поляризация, приводящая несомненной глубокой пассивации магя по отношению к анодному процессу], создает на электроде такой окисный ой, который при сильной катодной поризации быстро устраняется с поверхсти металла, что приводит к активации гния.

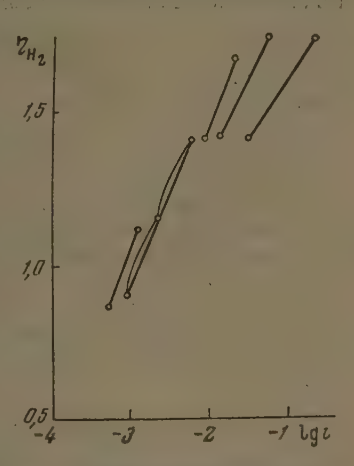


Рис. 3. Перенапряжение водорода (быстрые измерения)

Для получения поверхности магния, свободной (хотя бы кратковремен-) от пассивирующих окислов, производилась зачистка поверхности под

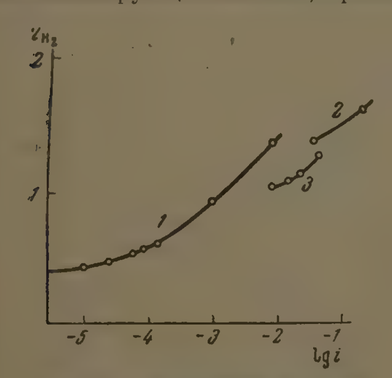


Рис. 4. Перенапряжение водорода: *1* — при одном и том же состоянии поверхности, *2* — после сильной поляризации; *3* — во время зачистки поверхности.

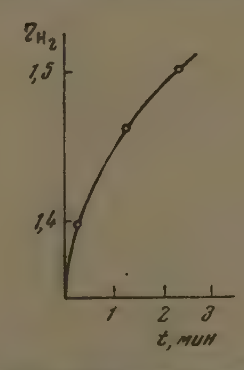


Рис. 5. Возрастание перенапряжения водорода после прекращения зачистки

аствором при помощи кварцевого скребка. Стационарный потенциал лектрода во время зачистки сдвигается в отрицательную сторону на 0,6 V, го следует объяснить большой активацией магния, т. е. большим ускоением анодного процесса при зачистке. Осциллографически было показано 5], что после прекращения зачистки поверхности менее чем за секунду отенциал без тока успевал сдвинуться в положительную сторону на есколько десятых вольта, т. е. пассивация по отношению к анодному роцессу происходит весьма быстро.

Скребок снимал стружку примерно с половины поверхности электро-да. В опытах с катодной поляризацией во время зачистки плотность ток рассчитывалась на величину зачищаемой поверхности. Из рис. 4 (крива 3) видно, что рассчитанная таким способом скорость выделения водород на зачищаемой поверхности более чем в 10 раз превосходит скорость н окисленной (незачищаемой) поверхности при том же потенциале (кривая 1) Поэтому незачищаемой поверхностью в первом приближении можно был пренебречь. Также можно было пренебречь выделением водорода на сня тых с электрода стружках из-за только что упомянутой быстрой пассива ции магния в отсутствие катодного тока.

Зачистка электрода производилась несколько раз в секунду; скорост возрастания перенапряжения водорода после прекращения зачистки, ка это видно из рис. 5, весьма мала, примерно 1 mV в секунду; следователь но, успевающая протекать в перерыве между двумя снятиями стружк пассивация магниевого электрода существенно не изменяет перенапряже ния водорода.

Ориентировочные опыты, подробности которых мы здесь не приводим показали, что в пределах концентраций от 0,1 до $2N$ перенапряжение во дорода на окисленном магнии, по-видимому, не зависит от концентраци KOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из-за больших величин плотности тока саморастворения при зачистк измерить перенапряжение водорода на зачищаемом магниевом электрод в широком интервале плотностей тока не удалось; поэтому наклон кривой перенапряжения точно не известен. Если предположить, что коэффициент наклона $b = 0{,}25$, то константа a в уравнении перенапряжения водород на зачищаемой поверхности магния в $2\,N$ KOH равна по нашим данны $\sim 1{,}5$ V. Можно думать, что это значение несколько завышено, поскольк из наших опытов следует, что зачищаемая поверхность магния в пере рыве между двумя снятиями стружки успевает частично окислиться а только что упомянутая, примененная нами к рис. 5, линейная экстрапо ляция не вполне обоснована, так как неизвестен закон изменения пере напряжения водорода при весьма малых заполнениях поверхности ме талла кислородом. Кроме того, из данных по спаду потенциала без тока после зачистки поверхности следует, что наклон кривой перенапряжения водорода на зачищаемой поверхности меньше предположенного и раве приблизительно, 0,15 V. Вероятно, для чистой поверхности магния над считать более правильной константу $a = 1{,}4 \pm 0{,}1$ V.

Таким образом магний принадлежит к группе металлов с высоким пе-ренапряжением водорода (таких, как кадмий).

Можно сопоставить полученное нами значение константы a со значе нием, вычисленным по эмпирической формуле, выведенной Лоренцем [6 (зависимость константы a от коэффициентов сжимаемости металлов). Есл принять по Бриджмену [7] коэффициент сжимаемости магния равны $2{,}95 \cdot 10^{-6}$ *см²/кг*, то

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{2{,}95}} = 1{,}4\text{V}.$$

Для поверхности магния, длительно окисленной стоянием в растворе при стационарном потенциале, получается значение константы $a \approx 2{,}5$ V если экстраполировать крутую ветвь (рис. 4, кривая 1). Непосредственные измерения при одной и той же плотности тока ($2 \cdot 10^{-2}$ А/*см²*) дают для окис-ленной поверхности магния значения перенапряжения, более чем на 0,5 V превосходящие значения для зачищаемого магния. Таким образом подтвер-

дается вывод [4], что на окисленном металле обе константы уравнения ерепапряжения водорода имеют повышенное значение.

Следует отметить, что этот вывод, естественно, требует, чтобы при неоторой достаточно малой плотности тока обе кривые перенапряжения ересеклись. В работе [4] этот вопрос не был ыяснен из-за того, что кривые перенапряжеия водорода на железе могли бы пересечься олько при потенциалах положительнее равноесного, а измерение перенапряжения выеления и ионизации водорода на железном ıектроде при этих потенциалах затруднено з-за окисления железа. Однако с точки зреия предложенного в [4] объяснения явлеия повышения перенапряжения водорода ересечение кривых было бы непонятно. Дейвительно, понижение энергии адсорбции томов водорода должно затруднять выделеие водорода при всех потенциалах; изменеие формы потенциальной кривой атома воорода на металле (например, из-за измененя плотности электронов на поверхности еталла) может привести к изменению коэфициента наклона кривой перенапряжения, о не дает основания ожидать пересечеия кривых.

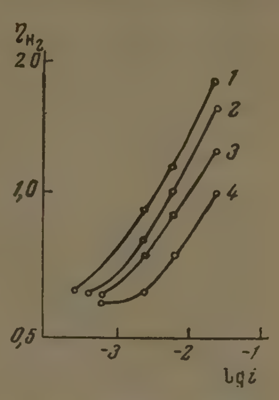


Рис. 6. Перенапряжение водорода в 0,5 *N* KOH в присутствии: *1*—0; 0,05; 0,2 *N* KCl; *2* — 1*N* KCl; *3* — 2 *N* KCl; *4* — насыщенный раствор KCl

В случае магния наши опыты показали, то вблизи точки, в которой должно было бы произойти пересечение ривых перенапряжения (10^{-3} А/*см*², 0,8—0,9 V), кривая для окисленно магния имеет резкий изгиб, и при меньших плотностях тока обе кривые, в пределах точности экстраполяции кривой для зачищаемого магния, овпадают.

В л и я н и е и о н о в х л о р а н а п е р е н а п р я ж е н и е в о о р о д а н а м а г н и и. В связи с развитыми ранее представлениями влиянии ионов хлора на электрохимическое поведение легко пассивиующихся металлов [8, 9] представляло интерес выяснить влияние ио ов хлора на перенапряжение водорода на магнии. Измерения перенапяжения мы производили в 0,5 *N* растворе KOH.

На рис. 6 приведены полученные результаты. Из кривых видно, что малых концентрациях KCl мало влияет на перенапряжение водорода, в больших — значительно понижает его, причем добавление KCl до насыения раствора дает снижение на 0,3 V, т. е. несколько меньше, чем дает ачистка поверхности (0,5 V). Некоторое снижение перенапряжения дает обавление KCl и в случае зачищаемой поверхности металла. Например, ри плотности тока 10^{-2} А/*см*² перенапряжение на зачищаемой поверхости в отсутствие ионов хлора равно 1,0 V, а в растворе, насыщенном онами хлора, 0,8 V. Константа *a* для кривой перенапряжения водоода на магнии в 0,5 *N* KOH + насыщенный KCl без зачистки равна приэрно 1,7 V, с зачисткой — примерно 1,2 V.

В более крепком 2*N* растворе KOH влияние ионов хлора на перенапяжение водорода незначительно.

Измерение емкости двойного слоя показывает, что ни окисление магия, ни добавление к раствору ионов хлора не оказывают очень большого лияния на емкость; следовательно, окисление и адсорбция ионов хлора е приводят к появлению или исчезновению отдельной фазы окислов на поерхности магния. С этим согласуется малая величина поверхностного опротивления (менее 0,2 Ω *см*²). Наличие значительной специфической дсорбции анионов возможно в том случае, если потенциал нулевого за-

ряда окисленного магния находится недалеко от стационарного потен-циала магния в щелочном растворе или отрицательнее него.

Влияние ионов Cl^- на перенапряжение водорода легко окисляющихся металлов можно объяснить адсорбционным вытеснением части кислорода ионами хлора с поверхности металла и связанным с этим изменением свойств поверхностного слоя металла. Этот эффект, очевидно, превышает возможное повышающее влияние анионов на перенапряжение водорода в щелочном растворе, которое надо ожидать согласно теории замедленного разряда (эффект повышения перенапряжения специфически адсорбирую-щимися анионами за счет изменения ψ_1-потенциала в щелочных растворах до сих пор еще экспериментально не установлен ни в одном случае).

ВЫВОДЫ

1. Перенапряжение водорода на механически зачищаемой поверхности магния в растворах KOH, близкое по величине к перенапряжению на чистой поверхности магния, имеет константу a уравнения перенапряже-ния, равную 1,4±0,1 V.

2. Перенапряжение водорода на окисленной в растворе поверхности магния при плотности тока $2 \cdot 10^{-2}$ A/$см^2$ на 0,5 V выше, чем на зачищаемой. Кривая в случае окисленного магния имеет резкий изгиб.

3. Ионы хлора при большой концентрации понижают перенапряже-ние водорода на магнии в разбавленных растворах щелочи, что объяснено адсорбционным вытеснением части кислорода ионами хлора с поверхности магния.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
6. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов и Д. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.
2. Б. Кабанов и А. Зак, ДАН, 62, 531, 1950.
3. А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 126; Hicklin a. Salt, Trans. Farad. Soc., 36, 1226; 1940.
4. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 513, 1948.
5. Е. В. Барелко и Б.Н. Кабанов, ДАН, 90, 1059, 1953; Е. В. Барелко, Диссертация, М., 1949.
6. А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, 24, 835, 1950; 27, 317, 1953; См. также Г. П. Майтак, Зап. Ин-та химии АН УССР, 6, 45, 55, 1939; 7, 528, 537, 1941; Журн. прикл. химии, 23, 496, 1950; Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 438, 1952 и др.
7. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, III. Erg. B., 1935; Gmelin, 1942.
8. Л. Ванюкова и Б. Кабанов, ДАН, 59, 917, 1948; Журн. физ. химии, 28, 1025, 1954.
9. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 357, 1940; 18, 131, 1944.

HYDROGEN OVERVOLTAGE ON MAGNESIUM

***B. N. Kabanov* and *E. V. Barel'ko* (*Moscow*)**

Summary

The hydrogen overvoltage on a mechanically cleaned (scrubbed) magnesium surface in KOH solution, close in value to that on a clean magnesium surface, has an a constant value in the overvoltage equation equal to 1.4±0.1 volt.

The hydrogen overvoltage on a magnesium surface oxidized in the solution at a current density 2.10^{-2} *amp/cm*^{2} is 0.5 volt higher than on the scrubbed surface. In the case of the oxidized magnesium the curve has a sharp break.

Large concentrations of chlorine ions lower the hydrogen overvoltage on magnesium in dilute alkali solutions, which is explained as due to the adsorption displacement of part of oxygen at the magnesium surface by the chlorine ions.

О ПРИРОДЕ АКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Хайссинский

Существенная роль кислорода в реакциях, вызванных ионизирующим лучением, хорошо известна, и в настоящее время излишне доказывать жность этого факта. Теория свободных радикалов принимает, что кисло-д, взаимодействуя с атомами H, образует свободный радикал HO_2, ко-рый в зависимости от состава среды ведет либо к образованию H_2O_2, бо к окислительным, а иногда и к восстановительным процессам. Учи-вая кислотный характер этого радикала, pK которого равен 2—3, жно в некоторых случаях объснить влияние величины pH.

Однако еще неясно, почему наблюдается образование H_2O_2 в раство-х, освобожденных от воздуха и облученных в присутствии ионов Cl^- Br^-, в то время как эта реакция не идет при pH, превышающем 3 или 4. меется предположение, что молекулярный кислород может непосред-венно связываться свободными органическими радикалами с образова-ем перекисей и вызывать при этом цепную реакцию, как это часто при-мается в случае автокаталитического окисления. Однако неясно, каким разом подобное связывание кислорода может совершаться в случае пного окисления неорганических веществ, подобных тем, о которых речь дет ниже.

С целью решения этого вопроса Абель [1] допускает для автокаталити-ского окисления электронные переходы следующих типов:

$$OH^- + O_2 \rightleftharpoons O_2^- + OH;$$
$$O_2 + O^{2-} \rightleftharpoons O^- + O_2^-,$$

ричем ион O^{2-} образуется при диссоциации OH^-.

В других случаях Абель предполагает непосредственное связывание ислорода ионом, например, H_2PO_4 или Cl^-, согласно механизму переноса ряда и дальнейшего соединения

$$Cl^- + O_2 \rightleftharpoons O^- - O^-Cl;$$
$$H_2PO_4^- + O_2 \rightleftharpoons \bar{O} - OH_2PO_4.$$

Реакции такого типа связаны, однако, с значительным ростом сво-дной энтальпии и представляются термодинамически маловероят-ыми.

По другому поводу мы совместно с Лефором уже указывали на некото-ые затруднения и в объяснении радиохимических реакций, протекаю-их в присутствии кислорода [2].

В настоящей статье я имею в виду высказать ряд простых положений, нованных на общих физико-химических познаниях. Эти положения, зятые в совокупности, должны позволить качественно объяснить три уппы радиохимических явлений, о которых мы будем говорить позже.

1. В своих рассуждениях мы исходим из пред-оложения, что молекулярный кислород акти-ируется в облученной воде посредством обра-ования ионов O_2^-, возникающих за счет перехода

электрона от нестабильного радиолитическог продукта, свободного радикала или радика иона, образованного из растворителя или ра творенного вещества. Сродство к электронам у молекулы согласно И. Л. Казарновскому [3] равно 0,9 V; кроме того, переход эле трона в воде облегчен гидратацией образующегося иона, а, может быт уже предопределен [3] особенностью электронной структуры последнег Сам радикал HO_2, с нашей точки зрения, является продуктом перехо электрона (в кислой среде)

$$H + O_2 = H^+ + O_2^- = HO.$$

Мы не исключаем возможности непосредственного захвата «растворенног электрона молекулой O_2 [4] или «частичного возбуждения» последней смысле Платцмана [5].

2. В радиохимии никогда не следует забывать о конкуренци между различными процессами, протекающими через образование свобо ных радикалов. Между термодинамически возможными реакциями данно радикала с различными присутствующими веществами преимущество име та реакция, которая требует меньшей энергии активации. К сожалени энергия активации подобных реакций редко известна, даже приближенн При отсутствии прямых данных можно пользоваться для ориентации, только для ориентации, изменением свободной энтальпии ΔF * в качест приближенного критерия для относительной оценки вероятности той и иной реакции. Такое приближение, в частности, оправдывается, ког конкуренция за реакцию со свободным радикалом проявляется у вещес сходного химического строения. Однако мы увидим далее, что из дву конкурирующих процессов часто преимущество имеет тот, который хара теризуется меньшей ΔF, если удовлетворяются другие условия, благ приятные для этого процесса.

3. Мы принимаем, что в случае двух конкурирующих реакций, из к торых одна сопряжена с разрывом связи или переносом атома, а другая с простым переходом заряда, например $HO_2 + OH$ и $\bar{O}_2 + OH$, последня более вероятна.

4. Переход электрона от нестибильного продукта радиолиза раств ренного вещества к молекуле O_2 превращает этот промежуточный пр дукт в более стабильное соединение (условие перехода электрона). Пер ход электрона облегчается, когда промежуточный продукт представля собою радикал-анион, или когда он легко диссоциирует на два ион (например $N_2H_2 \rightleftarrows N_2H^- + H^+$; $N_2H^- + O_2 \rightarrow N_2H + O_2^-$).

5. Обратный перенос электрона от O_2 к радикалу тем более вероятен чем больше сродство последнего к электрону; так, например, перехо $O_2^- + Cl \rightarrow O_2 + Cl^-$ более вероятен, чем переход $O_2^- + Br \rightarrow O_2Br^-$.

6. Реакция между ионами с одноименными зарядами маловероятн при наличии других процессов, не замедляемых электростатическим о талкиванием. Например, реакция $HO_2 + HO_2 \rightleftarrows H_2O_2 + O_2$ вероятна в к слой среде, но реакция $O_2^- + O_2^-$ в нейтральной среде значительно мен вероятна.

7. Реакция радикала со стабильным продуктом радиолиза (наприме с H_2O_2), даже если при равных условиях ею можно пренебречь по сравн нию с конкурирующими процессами, может приобрести значение в случа когда концентрация стабильного продукта намеренно повышается путе прибавления его к раствору до облучения (концентрационный эффект

* Автор называет «свободный энтальпией» и обозначает символом ΔF величин называемую в советской термодинамической литературе «Термодинамическим потенци лом» или «изобарным потенциалом», изображаемым символом ΔZ (*Примечание редакци*

В свете перечисленных правил рассмотрим основные интересующие нас диохимические процессы:

а) образование и разложение H_2O_2 в нейтральной воде и в кислых створах, как при наличии, так и в отсутствие кислорода;

б) замедление образования перекиси водорода и защита ее от разложения при помощи галогенов;

в) окисление некоторых неорганических соединений, сопровождающееся льшими выходами продуктов реакций, что заставляет признать начие цепных процессов.

Среди различных реакций, предлагаемых для объяснения результатов, лучаемых при радиохимическом образовании и распаде перекиси водорода, мы всегда выбирали те реакции, которые протекают с уменьшением ободной энтальпии (мы выражаем у величину в *ккал/моль*).

Исключение представляет перес электрона в реакции $Cl^- + OH$, ссматриваемой ниже, который, соасно новейшим данным, связан ростом ΔF. Значения ΔF рассчивались при помощи данных следуцей таблицы, заимствованной из боты Латимера [6], или по данным блиц Американского бюро стантов.

Свободные энтальпии, *ккал/моль*

Радикалы	Молекулы	Ионы
H + 48,5	H_2 0,0	H^+ 0,0
OH + 8	H_2O — 56,7	OH^- — 32
HO + 3	H_2O_2 — 31,6	HO_2^- — 15,6
Cl + 25,9		O_2^- + 13
Br + 20		Cl^- — 31,3
		Br^- — 24,6

Из дальнейшего будет видно, что ни одна из описываемых ниже реакций разования и разложения перекиси водорода не включает ничего неизстного и что их объяснение не требует принятия каких-либо гипотез, ерх перечисленных выше основных положений. Последние должны помочь елать тщательный выбор из различных возможных реакций и их следвий. Учитывая качественный характер этих положений, выбор a priori роятной реакции при изменении среды иногда становится затруднильным, и тогда ответ должен быть получен из опыта.

а) Образование и разложение перекиси водорода в чистой воде, подкисленной и нейтральй, при отсутствии кислорода. Известно, что в таких едах после облучения рентгеновскими или γ-лучами лишь с трудом удает- обнаружить образование H_2O_2 или O_2 и H_2, тогда как действие α-лучей протонов с энергией в несколько MeV или несколько десятков MeV зывает заметное образование указанных молекул. Однако имеются ования считать, что даже ионизирующее электромагнитное излучение особно разрушать молекулы растворителя с образованием H_2O_2 и H_2 механизму, которого мы здесь обсуждать не будем. Возникающие мокулы H_2O_2 и H_2 разрушаются здесь по мере их образования. Обычно тается, что этот распад происходит за счет реакций:

$$H_2 + OH = H_2O + H\ (-16), \quad (1)$$

$$H_2O_2 + H = H_2O + OH\ (-65), \quad (2)$$

$$H + OH = H_2O\ (-101). \quad (3)$$

Реакция

$$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2\ (-30) \quad (4)$$

ущественна, так как за ней следует реакция

$$HO_2 + H = H_2O_2\ (-82), \quad (5)$$

что здесь суммарным эффектом все равно было бы образование переи водорода.

Если же, с другой стороны, радикал HO_2 взаимодействует с кислород
содержащим радикалом:

$$HO_2 + OH = H_2O + O_2 \ (-68)$$ (

или

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \ (-37),$$ (7

то должно наблюдаться либо выделение свободного кислорода в коли
честве, эквивалентном содержанию водорода, что противоречит опыту, либ
молекула кислорода последовательно реагирует с атомами H, образуя
в конечном итоге, H_2O_2 [реакции (5) и (8)].

Таким образом становится очевидным, что, несмотря на преимущест
реакций (4) по величине ΔF, все-таки в основном протекает реакция (1
Приведенное доказательство убедительно говорит в пользу реакции (1
наличие которой часто ставилось под сомнение в радиационной химии [7

Однако реакция (4) тоже имеет место [совместно с реакциями (1
(2) и (3)], вследствие влияния концентрационного фактора, когда облуч
нию подвергаются растворы, уже содержащие перекись водорода. Зде
наблюдается выделение кислорода.

Чтобы решить вопрос о том, следует ли за реакцией (4) реакция (
или (7), достаточно обратить внимание на величину pH. В нейтральн
среде разложение перекиси водорода протекат быстрее, чем в кисло
В этом случае, вследствие диссоциации HO_2 на O_2^- и H^+ вместо (6) и (
протекают реакции:

$$O_2^- + OH = O_2 + OH^- \ (-53);$$ (6

$$O_2^- + O_2^- + 2H^+ = H_2O_2 + O_2 \ (-57).$$ (

Вероятность реакции (7′) по причине электростатического отталкив
ния значительно меньше, чем вероятность (7); поэтому при переходе к не
тральной среде следовало бы ожидать уменьшения, а не возрастания ск
рости разложения перекиси водорода, как это фактически наблюдаетс
Ускорение разложения H_2O_2 должно быть объяснено тем, что реакция (6
как это и следует из третьего общего положения, более вероятна, ч
реакция (6). Следовательно, в конкуренции с реакцией

$$O_2^- + H = HO_2^- \ (+ H^+ = H_2O_2) \ (-77),$$ (

ведущей к образованию перекиси водорода, перевес имеет реакция (6

Конкурирующие процессы в чистой воде, подкисленной или нейтра
ной, освобожденной от воздуха и подвергнутой действию α-лучей, не силь
отличаются от описанных выше. Действительно, в этом случае концент
ция H_2O_2 вдоль траектории α-частиц очень велика, а число свободных ра
калов меньше, чем в случае действия рентгеновских лучей. Следователь
реакция (4) здесь имеет преимущество перед реакцией (1). Установле
что количество кислорода, эквивалентное молекулярному водороду,
ходится частично в виде H_2O_2, частично же в виде газообразного O_2.
нако на скорость образования H_2O_2 под действием α-лучей величина
не влияет. Это, вероятно, объясняется, с одной стороны, очень малой к
центрацией свободных радикалов на пути следования α-частиц: свободн
радикалы быстрее, нежели молекулярные образования, диффундиру
в толщу раствора, рекомбинируя там с образованием H_2O; с другой сторо
по пути следования α-частицы раствор обладает повышенной кислотност

б) Образование и разложение H_2O_2 в прису
ствии кислорода. В воде, не освобожденной от воздуха или
сыщенной кислородом и подвергнутой действию рентгеновских или γ-луч
образуется H_2O_2 с относительно большим выходом. Величина этого вых
не одинакова у различных авторов (вероятно, по причине различия в еще
уточненных условиях опыта). Тем не менее все авторы сходятся на т

в кислых средах образуется больше перекиси водорода, чем в средах, которых близок к нейтральному [7—12]*. Когда облучают воду, уже ржащую перекись водорода, скорость разложения последней согласно оту и Боагу не зависит от pH и сравнима со скоростью разложения $_2$ в подкисленной воде, освобожденной от воздуха [9].

Мы уже отмечали, что в присутствии кислорода атомы H стремятся азовывать радикал HO_2 по реакции

$$H + O_2 = HO_2\ (-45). \qquad (8)$$

Следовательно, образование H_2O_2 здесь должно быть приписано в осном реакции (7). В той мере, в которой свободные радикалы OH, освобождающиеся при связывании их партнеров — атомов H, не взаимодейют с H_2O_2 и HO_2 [реакции (4) и (6)], они могут содействовать образою перекиси путем рекомбинации

$$OH + OH = H_2O_2\ (-47). \qquad (9)$$

Те же рассуждения могут быть приложены к качественному объясне- образования перекиси водорода в кислой среде под действием α-изения полония.

Анта [13] наблюдала при этом резкое возрастание выхода перекиси случая растворов, насыщенных воздухом (G возрастает от 0,95 призительно до 1,15). Под действием сильно ионизирующего излучения ония реакция (9) приобретает существенное значение на пути следоия α-частиц, а число свободных радикалов здесь меньше, чем при обении рентгеновскими или γ-лучами. Следовательно, увеличение выа перекиси в присутствии воздуха в данном случае может быть припи- исчезновению реакции (2) и возникновению реакции (7).

В нейтральной среде образование H_2O_2 под действием γ-лучей уменьтся либо потому, что скорость (7′) много меньше, чем (7), либо потому, реакция (6′) более значительна, чем (6). Может также случиться, что эти возможности проявляются одновременно.

При рассмотрении разложения H_2O_2 в присутствии воздуха необходимо рвую очередь принять реакции (4) и (6), как это делалось выше для слу- отсутствия воздуха, и заменить (2) на

$$H_2O_2 + HO_2 = H_2O + O_2 + OH\ (-20). \qquad (10)$$

Если результаты, полученные Боагом и Эбертом [9] о равенстве скоро- разложения перекиси водорода в кислой среде, в присутствии и отствие кислорода, будут подтверждены, то из этого следовало бы либо то, энергии активации (10) и (2) близки, несмотря на значительное разли- ΔF, либо то, что разложение перекиси в основном определяется реиями (4) и (6).

Однако второй результат, полученный названными авторами, а именно, ое влияние на скорость процесса замены кислой среды на нейтральную, рит в пользу первого предположения.

Уменьшение скорости разложения перекиси при переходе от кислой йтральной среде за счет замены реакции (10) на реакцию (10′), сопряное с уменьшением свободной энтальпии

$$H_2O_2 + O_2^- = OH + OH^- + O_2\ (-5), \qquad (10')$$

ет тогда компенсироваться заменой реакции (6′) на (6).

Однако нельзя считать безусловным, что в рассматриваемых опытах екись водорода была вполне свободна от стабилизаторов. Последние же

* В оригинале вслед за [7] даются ссылки [7, 9, 12], а далее [13] и по порядку. идно, следует понимать, как [7—12], поскольку ссылки [8,10] и [11] отсутствуют ксте, но даны в списке литературы. (*Примечание редакции.*)

могут иметь влияние на протекание радиохимического процесса и влиян
это трудно оценить и предвидеть.

Если реакции (10) и (10′) действительно имеют значение в кислых и ней
ральных средах, можно было бы ожидать увеличения образования
уменьшения распада перекиси при pH выше 12, так как здесь H_2O_2 н
ходится в форме HO_2. Вероятность реакции $HO_2^- + O_2^-$ в этих услови
должна значительно уменьшиться. Некоторые авторы допускают, вмес
с Вейссом [14], что радикал OH в щелочной среде также диссоциирует на
и H^+.

Из принятия этой гипотезы следует увеличение скорости как реакц
деструкции (4) и (6′), так и реакции образования перекиси (9). Однако соо
ветствующих экспериментальных данных еще очень мало [15]. Опыт
поставленные в нашей лаборатории Кулькес, возможно, внесут яснос
в этот вопрос.

в) Образование и разложение перекиси вод
рода в присутствии ионов галогенов. Ионы С
и Br^- обладают способностью защищать H_2O_2 от разложения в подкисле
ном растворе, освобожденном от воздуха [16]. В нейтральной среде ио
Cl^- утрачивают эту способность, тогда как ионы Br^- сохраняют ее [1

В противоположность этому, в присутствии кислорода ионы галоген
замедляют не распад, а образование перекиси водорода в кислой среде [1
Однако при pH выше 3 и вплоть до нейтральности ионы Cl^-, по-видимом
совсем не влияют на этот процесс.

Обычно способность ионов галогенов замедлять радиохимическое р
ложение H_2O_2 объясняется наличием реакций переноса зарядов:

$$Cl^- + OH = Cl + OH^-;$$
$$H + Cl = H^+ + Cl^- \ (-43).$$

Реакция (11), однако, характеризуется возрастанием свободной энта
пии на 17 *ккал/моль*; эта величина равна 4,6 *ккал/моль* для случая ион
Br^-. Согласно Американскому бюро стандартов, изменения энтальпии
достигают +4 *ккал/моль* для Cl^- и —9 *ккал/моль* для Br^-. Чтобы объясни
подавление защитного действия Cl^- при pH, большем чем 3, Зворск
[18] пишет уравнение (11) в виде

$$Cl^- + OH + H^+ \rightarrow Cl + H_2O;$$

этой реакции соответствует $\Delta F = -7{,}3$ *ккал/моль* Но тримолекулярн
реакция маловероятна в среде, где имеется большое число конкурирую
процессов, и она должна сильно зависеть от изменения концентраций
нов H^+ даже в области pH от 0 до 2.

Между тем опыт показывает, что как способность защищать H_2O_2 от р
ложения, так и способность замедлять образование перекиси водоро
очень мало изменяются в этой области pH и резко усиливаются, ко
эта величина становится больше 2. Не пытаясь дать удовлетворите
ное объяснение указанному энергетическому затруднению, котор
быть может, отпало, если бы имелись более точные сведения о величин
ΔF различных термов, мы полагаем, что роль кислотности заключае
в создании условий для диссоциации HO_2. Действительно, влияние кисл
ности начинает проявляться при pH, благоприятных для диссоциац
радикала HO_2.

Роль HO_2 становится ясной при допущении, что атомы Cl особенно ле
взаимодействуют с H_2O_2

$$H_2O_2 + Cl = HO_2 + H^+ + Cl^- \ (-22),$$

несмотря на то, что ΔF здесь меньше, чем в реакции (12). Различие в
с избытком компенсируется реакцией (5), регенерации ведущей к регене
ции H_2O_2. Сравнивая сумму ΔF реакций (13) и (5) с ΔF реакции (12), ле
убедиться, что последняя протекает в две стадии.

В случае подкисленного раствора, освобожденного от воздуха, мож- вероятно, пренебречь конкурирующей реакцией

$$HO_2 + Cl = H^+ + Cl^- + O_2\ (-60), \qquad (14)$$

в нейтральной среде простой переход электронов делает значитель- более вероятным процесс

$$O_2^- + Cl = O_2 + Cl^-\ (-70). \qquad (14')$$

разование H_2O_2 уменьшается или же совсем прекращается, тем более атомы H, не вступившие в реакции (12) и (5), могут взаимодействовать олекулой H_2O_2 по реакции (2), образуя при этом радикал OH, необ- имый для протекания процессов (13) и (14).

Совокупность всех этих реакций может привести к образованию сво- ного кислорода и молекулярного водорода, что, по-видимому, согла- тся с опытом.

о обстоятельство, что перекись водорода лучше стабилизируется ионами , может иметь одно из следующих объяснений: 1) реакция

$$H_2O_2 + Br = HO_2 + H^+ + Br^-\ (-10), \qquad (15)$$

бует более высокой энергии активации, чем соответствующая реакция) с участием хлора и в конкуренции с процессом

$$H + Br = H^+ + Br^-\ (-93), \qquad (16)$$

ное преимущество имеет последний; 2) вследствие меньшего сродства лектронам у брома, реакции:

$$HO_2 + Br = H^+ + Br^- - O_2\ (-48) \qquad (17)$$

$$O_2^- + Br = O_2 + Br^-\ (-57), \qquad (17')$$

текают легче, чем (5) и (5′).

Наконец, замедление образования перекиси водорода в кислых средах, ержащих кислород, очевидно, объясняется заменой радикалов HO_2 на мы H. Следствием этого является прекращение реакций (12) и (5). этому атомы Cl участвуют в реакциях разложения перекиси (13) и (14). нейтральной среде наблюдается уменьшение выхода перекиси, даже тсутствие ионов галогенов, как было показано, вследствие реакций (4′) и . При наличии ионов Cl^- вместо последних протекают реакции (13′) 14′). Константы скоростей этих реакций мало отличаются от констант ростей реакций (4′) и (6′), тогда как замедление образования перекиси ом Br^- протекает эффективно по тем же причинам, что и в случае ста- изации H_2O_2.

Учитывая большое разнообразие рассмотренных реакций, мы свели ос- ные из них в таблицу.

А. Вода, подкисленная и освобожденная от воздуха

Вблизи нейтральной точки

$pH < 3$

$$H_2 + OH = H_2O + H \qquad (1)$$

$$H_2O_2 + H = H_2O + OH \qquad (2)$$

$$H + OH = H_2O \qquad (3)$$

То же при наличии H_2O_2

(1), (2), (3)

$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	(4)	$H_2O_2 + OH = H_2O + O_2^- + H^+$	(4′)
$HO_2 + H = H_2O_2$	(5)	$O_2^- + H = HO_2^-(+H^+ = H_2O_2)$	(5′)
$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	(6)	$O_2^- + OH = O_2 + OH^-$.	(6′)

То же при наличии Cl^-

$Cl^- + OH = Cl + OH^-$ (11)

$H + Cl = H^+ + Cl^-$ (12) $H_2O_2 + Cl = O_2^- + 2H^+ + Cl^-$ (1

$H_2O_2 + Cl = HO_2 + H^+ + Cl^-$ (13) $O_2^- + Cl = O_2 + Cl^-$ (1

Б. Вода, подкисленная и содержащая кислород. Вблизи нейтральной точки

$pH < 3$ (1)

$H + O_2 = HO_2$ (8) $H + O_2 = H^+ + O_2^-$ (

$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ (7) (4′) (5′) (6′)

(4), (5), (6) $OH + OH = H_2O_2$. (

То же, при наличии H_2O_2

(1) (8)

(4′) (6′) (6)

$H_2O_2 + H_2O = H_2O + O_2 + OH$ (10) $H_2O_2 + O_2^- = OH + OH^- + O_2$ (1

То же, при наличии Cl^-

(8) (11)

(7), (13) (13′)

$HO_2 + Cl = H^+ + Cl^- + O_2$ (14) $O_2^- + Cl = O_2 + Cl^-$. (1

Возможно, что накопление новых, более точных, экспериментальны данных и количественная кинетическая обработка их позволят нескольк изменить, а в некоторых случаях коренным образом переработать предл женные здесь схемы, но мне кажется, что сформулированные выше осно ные положения всегда будут полезны для ориентации, когда нужно выбра наиболее вероятную из двух возможных реакций.

в) Радиохимические процессы окисления ки лородом, требующие принятия цепного мех низма. 1) В упомянутой выше статье [3] я допускал, что получени Коттэном [19] очень высоких выходов, при окислении фосфористой кислоти в среде с $pH = 3$ или 4 в присутствии кислорода может быть объяснено нал чием цепной реакции.

Эта реакция возникает вследствие связывания молекулы кислоро промежуточным продуктом превращения H_2PO_3 (с P^{IV}). Позже Котт показал, что это промежуточное соединение может образовываться к радикалами OH, так и атомами H. Учитывая основное положение (о переходе заряда, можно более точно представить интересующий нас це ной механизм при помощи следующих реакций:

$$H_2PO_3 \rightleftarrows HPO_3^- + H^+;$$

$$HPO_3^- + O_2 \rightarrow HPO_3 + O_2^-;$$

$$(HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4);$$

$$H_3PO_3 + O_2^- = H_2PO_4^- + OH$$

или

$$H_3PO_3 + HO_2^- \rightarrow H_3PO_4 + OH;$$

$$HPO_3^- + OH = H_2PO_4^-;$$

$$HO_2 + OH = H_2O + O_2.$$

Опыт показывает, что выход уменьшается в $0{,}8N$ растворах H_2S Это становится понятным, если допустить, что концентрация гипоте ческого иона HPO_3^- (который, так же как $H_2PO_3^-$ и $H_2PO_4^-$, образует при диссоциации слабой кислоты) значительно уменьшается в присут вии сильной кислоты. В этом случае переход зарядов на молекулу замедляется.

2) В своей недавней работе с Лефором мы установили [20], что оки-
ние гидразина в щелочном (но не в кислом) растворе, насыщенном
духом, является цепной реакцией для объяснения которой нами пред-
кен следующий механизм:

$$\left.\begin{array}{l} N_2H_4 + O_2^- = N_2H_3 + HO_2^- \\ HO_2^- + H^+ \rightleftarrows H_2O_2 \end{array}\right\} \text{инициирование;}$$

$$\left.\begin{array}{l} N_2H_3 + H_2O_2 \rightleftarrows N_2H_2 + OH + H_2O \\ N_2H_2 + OH \rightleftarrows N_2H + H_2O \\ N_2H \rightleftarrows N_2^- + H^+ \\ N_2^- + O_2 \rightleftarrows N_2 + O_2^- \\ N_2H_3 + O_2^- = N_2H_2 + OH + OH^- \end{array}\right\} \text{развитие}$$

$$\left.\begin{array}{l} N_2H_2 + O_2^- = N_2H + OH + OH^- \\ O_2^- + OH = O_2 + OH^- \end{array}\right\} \text{обрыв}$$

3) В приводимом, совместно с Дюфло, исследовании окисления суль-
а урана (U^{IV}) в кислой среде, под действием γ-лучей мы обнаружили
нь большие выходы ($G_R \approx 40$), что несомненно указывает на цепной
актер реакции. Поскольку вероятно, что переход U^{IV} в U^{VI} протекает
ез образование U^{V}, мы предполагаем следующий механизм процесса
і упрощения, ионы U^{IV} изображаются $U(OH)^{3+}$, не вводя предполо-
кий об истинном состоянии таких ионов в рассматриваемой среде):

$$U(OH)^{3+} + OH = UO_2^+ + 2H^+ \quad \text{(инициирование)}$$

$$\left.\begin{array}{l} UO_2^+ + O_2 = UO_2^{2+} + O_2^- \\ O_2^- + H^+ = HO_2 \end{array}\right. \quad \text{(развитие);}$$

$$\left.\begin{array}{l} U(OH)^{3+} + HO_2 = UO_2^{2+} + H^+ + OH \\ H^+UO_2^+ + OH = UO_2^{2+} + H_2O \end{array}\right. \quad \text{(обрыв).}$$

Мы надеемся, что развитые в настоящей статье взгляды смогут быть
ользованы для объяснения многих реакций, протекающих под дей-
ием ионизирующего излучения на органические вещества, а также
кций автокаталитического окисления этих соединений.

ВЫВОДЫ

1. Дается объяснение влияния кислорода и pH среды на радиохими-
кое образование и распад перекиси водорода. Для этого уточняются
овия, в которых молекула кислорода может «активироваться», получая
ктрон от нестабильного продукта радиолиза.
2. Сформулированы некоторые общие правила, которые, по-видимому,
еделяют переходы зарядов при радиолизе и в реакции автоокисления.
3. Выведенные заключения использованы также для интерпретации
обности ионов галогенов стабилизировать H_2O_2, а также замедлять
цессы образования H_2O_2 и цепного окисления некоторых неоргани-
ких веществ.

Институт радия
Париж

Поступило
13. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

E. A b e l, Osterr. chem. Zs., 52, 145, 1951; Zs. Electrochem., 5, 1, 1955; Monatsh. Chem., 85, 722, 1954 и во многих других статьях в том же журнале.
M. H a i s s i n s k y et M. L e f o r t, Коллоквиум по радиохимическим превраще- ниям, Милан—Рим, 1953.

3. И. А. Казарновский, ДАН, 59, 67, 1948.
M. Haissinsky, Journ. chim. phys., 52, 513, 1955.
4. R. Platzman, Nat. Res. council, Washington, 2, 22, 1955.
5. R. Platzman, Rad. Res., 2, 1, 1955.
6. W. Latimer, Oxidat. States of Elements, N. Y., 1952.
7. См. для библиографии: M. Lefort, Actions chim. biol. des radiations, Mass
Paris, 1, 93, 1955.
8. L. Gray, Journ. chim. phys., 48, 172, 1951.
9. M. Ebert, J. Boag, Discuss. Farad. Soc., No. 12, 189, 1952.
10. A. Allen, R. Holroyd, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 5852, 1955.
11. E. Hart, S. Gordon, D. Hutchison, Lourn. chim. phys. 52, 570, 19
12. W. Maynord, W. Anderson, H. Evans, O. Rosen, Rad. Res.,
379, 1955.
13. M. Anta, Thèse, Paris, 1955.
14. J. Weiss, Journ. chim. phys., 48, 6, 1951.
15. G. Hochandel, Journ. Phys. Chem., 56, 587, 1952.
16. M. Cottin, M. Lefort, Journ. chim. phys., 52, 545, 1955.
17. См. H. Pricke, Journ. chim. phys., 2, 556, 1934; П. Долин, Изд-во АН СС
1955.
18. T. Sworski, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 4887, 1954; Rad. Res. 2, 26, 19
19. M. Cottin, These, Paris, 1936.
20. M. Lefort et M. Haissinsky, Journ. chim. phys., 53, 527, 1956.

ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЯ Г. М. ПАНЧЕНКОВА

(ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ)

Ф. П. Довженко

Георпя зависимости вязкости двойных жидких смесей от температуры создана.

Механизм передачи количества движения от слоя к слою при вязком нии жидкости, установленный современными теориями для чистых костей, переносится также на случай жидких смесей. Это, однако, тре- широкого экспериментального подтверждения.

Уравнения зависимости вязкости от температуры для чистых жидко- могут быть использованы для определения зависимости вязкости от пературы жидких смесей. Однако применимость предложенных рядом ров формул к жидким смесям была доказана на очень небольшом экс- иментальном материале.

Для проверки пригодности формул расчета вязкости двойных жидких сей мы использовали полученные нами экспериментальные данные по кости и плотности двойных жидких смесей (четыреххлористый угле- —бензол, четыреххлористый углерод — хлороформ, хлороформ—этило- спирт, диметиланилин—анилин, диметиланилин—бензол, этиловый— бутиловый спирты, анилин—нитробензол, нитробензол—фенол), иссле- анных в температурном интервале от 5 до 50° С через каждые 5° при чениях концентрации 0, 10, 20,...,100. При этом оказалось, что из ьми жидких смесей уравнению А. И. Бачинского удовлетворяют только ыре смеси (четыреххлористый углерод — хлороформ, четыреххлористый ерод — бензол, диметиланилин — бензол, фенол — нитробензол) и внению типа Френкеля — Андраде удовлетворяют лишь две смеси метиланилин — анилин, анилин — нитробензол) [1].

На этих же экспериментальных данных производилась и проверка внения Г. М. Панченкова [2]:

$$\eta_c = A_s \rho^{4/3} T^{1/2} (e^{\varepsilon_c/RT} - 1), \qquad (1)$$

анавливающего зависимость коэффициента вязкости от температуры остава. Как показала проверка, уравнение Г. М. Панченкова хорошо влетворяет экспериментальным данным, что видно из табл. 1—7, где периментальные и вычисленные по уравнению (1) значения коэффициен- вязкости в зависимости от температуры дают хорошее совпадение.

В таблицах отклонение $\eta_{\text{эксп}}$ от $\eta_{\text{расч}}$ рассчитано по формуле

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{\text{эксп}} - \eta_{\text{расч}}}{\eta_{\text{эксп}}}. \qquad (2)$$

Из табл. 1—7 видно, что с увеличением энергии связи ε_c между моле- ами компонентов смеси вязкость смеси увеличивается. Этот результат гласуется с отправными положениями теории Г. М. Панченкова. Соглас- этой теории передача количества движения от слоя к слою обуславливает- временным объединением на границе слоев тех молекул, средняя кине- еская энергия которых недостаточна для преодоления сил молекулярного

Таблица

Хлороформ — четыреххлористый углерод

t°C	20,87*			51,7*			90,83*		
	$\varepsilon_C = 1436 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 18661 \cdot 10^{-6}$			$\varepsilon_C = 1679 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 12706{,}7 \cdot 10^{-6}$			$\varepsilon_C = 2180 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 6141{,}4 \cdot 10^{-6}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$
5	7,583	7,583	0,00	8,675	8,675	0,00	11,284	11,284	0,
10	7,263	7,217	0,6	8,281	8,133	1,7	10,722	10,567	1,
15	6,882	6,875	0,04	7,798	7,695	1,3	9,897	9,860	0,
20	6,645	6,569	1,1	7,319	7,287	0,4	9,238	9,200	0,
25	6,296	6,256	0,6	6,888	6,908	0,2	8,561	8,607	0,
30	5,964	5,980	0,2	6,543	6,554	0,1	8,041	8,071	0,
35	5,644	5,713	1,0	6,241	6,239	0,03	7,523	7,572	0,
40	5,501	5,478	0,4	5,928	5,925	0,03	7,143	7,123	0,
45	5,230	5,241	0,2	5,657	5,655	0,03	6,686	6,659	0,
50	5,032	5,031	0,02	5,444	5,405	0,7	6,335	6,334	0,

* % CCl_4.

Таблиц

Анилин — нитробензол

t°C	Нитробензол			21*			50,06*			88,36*		
	$\varepsilon_C = 3617{,}6 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 143{,}663 \cdot 10^{-6}$			$\varepsilon_C = 5102 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 3593{,}85 \cdot 10^{-6}$			$\varepsilon_C = 4202{,}6 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 682{,}02 \cdot 10^{-6}$			$\varepsilon_C = 3701{,}8 \frac{кал}{мол}$ $A_S = 1277{,}3 \cdot 10^{-6}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$,
10	24,773	24,598	0,6	43,632	43,632	0,00	30,423	30,423	0,00	24,791	24,790	0,
15	22,195	21,980	0,9	37,054	37,180	0,07	26,431	26,73	1,1	22,205	22,11	0,
20	19,655	19,710	0,2	31,895	31,90	0,01	22,570	23,618	4,5	19,769	19,802	1,
25	18,067	17,74	1,6	26,779	27,45	2,8	20,660	20,873	1,0	17,610	17,775	0,
30	16,277	16,04	1,7	23,406	23,74	1,4	18,713	18,485	1,2	15,960	16,008	0,
35	14,730	14,59	0,9	20,268	20,62	1,6	16,352	16,53	1,0	14,111	14,455	2,
40	13,395	13,218	1,3	17,778	18,0	1,2	14,818	14,761	0,3	13,042	13,133	0,
45	12,197	12,07	1,0	15,819	15,787	0,2	13,254	13,261	0,05	11,838	11,916	0,
50	11,086	10,999	0,7	13,903	13,902	0,007	11,921	11,92	0,008	10,884	10,879	0,

* % нитробензола.

Таблица

Анилин — диметиланилин

t°C	10,48*			35,31*			64,32*		
	$\varepsilon_C = 3335 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 244{,}39 \cdot 10^{-5}$			$\varepsilon_C = 3511 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 204{,}2 \cdot 10^{-5}$			$\varepsilon_C = 4755{,}5 \frac{кал}{моль}$ $A_S = 328{,}95 \cdot 10^{-5}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$,
5	20,539	20,572	+0,6	27,415	27,415	0,00	41,642	41,64170	0
10	18,426	18,445	+0,1	24,07	23,874	—0,7	35,697	35,754	+0
15	16,625	16,678	+0,07	21,35	21,33	—0,09	30,849	30,7398	—0
20	15,004	15,088	+0,5	18,763	18,970	+1,1	26,447	26,853	+1
30	12,465	12,47	+0,4	15,260	15,10	—1,0	20,207	20,88	+3
40	10,463	10,427	—0,3	12,360	12,220	—1,1	15,586	16,98	—4
50	8,801	8,816	+0,1	9,994	9,993	—0,01	12,331	12,32	—0

* % анилина.

...тяжения; чем больше энергия связи между молекулами ε_c, тем вероят...е их объединение и, следовательно, больше и вязкость смеси.

Применимость уравнения Г. М. Панченкова к чистым жидкостям ...к смесям [1, 3] свидетельствует об одинаковом характере передачи коли...ства движения в обоих случаях.

Надежность проверки формулы (1) гарантируется большим количеством ...мерений.

Таблица 4

Диметиланилин — бензол

t°C	26,88*			52,2*			80,07*			Диметиланилин		
	$\varepsilon_c = 2060\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 135{,}187\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_c = 2710\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 487{,}4\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_c = 2911{,}9\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 412{,}46\cdot10^{-6}$			$\varepsilon = 3177{,}8\ \frac{кал}{моль}$, $A = 298{,}2\cdot10^{-6}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %
10	9,219	9,219	0,00	10,975	10,975	0,00	13,883	13,883	0,00	16,744	16,744	0,00
15	8,202	8,336	1,5	9,786	10,07	2,8	12,539	12,675	1,0	15,200	15,907	4,0
20	7,82	7,87	0,6	9,278	9,288	0,1	11,774	11,613	1,1	13,900	13,795	0,8
25	7,09	7,523	6,0	8,510	8,5789	0,8	10,642	10,69	0,4	12,65	12,569	0,6
30	6,72	6,988	3,9	7,927	7,9456	0,2	9,894	9,8366	0,5	11,749	11,517	1,8
40	5,782	6,25	7,9	6,79	6,865	0,1	8,579	8,412	1,7	9,833	9,712	1,2
50	5,132	5,132	0,00	5,985	5,98	0,09	7,269	7,266	0,04	8,278	8,278	0,00

* % бензола.

Таблица 5

Этиловый спирт — хлороформ

t°C	24,53*			55,82*			79,76*			Хлороформ		
	$\varepsilon_c = 3455{,}6\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 1704{,}3\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_c = 3287\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 1464{,}7\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_c = 2475\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 3765{,}31\cdot10^{-6}$			$\varepsilon = 1371{,}13\ \frac{кал}{моль}$, $A = 2034{,}57\cdot10^{-6}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %
	16,459	16,458	+0,005	13,132	13,131	+0,006	9,137	9,137	0,00	7,151	7,1509	0,000
	14,946	14,651	−1,8	12,032	11,742	−2,0	8,643	8,29	−3	6,817	6,8136	−0,04
	13,418	13,1577	−1,8	10,944	10,566	−3,1	8,119	7,679	−3,9	6,50	6,500	0,00
	12,236	11,825	−3,0	9,80	9,456	−3	7,34	7,125	−2,6	6,216	6,202	0,2
	9,92	9,803	−1,10	8,17	7,895	−3	6,42	6,1538	−3,1	5,594	5,676	+1,5
	8,17	8,1446	−0,40	6,63	6,644	+0,2	5,45	5,373	−1,4	5,142	5,266	+2
	6,84	6,840	0,00	5,62	5,619	0,00	4,86	4,860	0,00	4,800	4,799	−0,02

* % $CHCl_3$.

Таблица 6

Фенол — нитробензол

t°C	50,27*			80,09*			89,02*		
	$\varepsilon_c = 4767{,}7\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 341{,}05\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_c = 3898\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 1037{,}82\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_c = 3684\ \frac{кал}{моль}$, $A_s = 136{,}039\cdot10^{-6}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %
25	29,66	29,659	−0,003	19,97	19,969	−0,002	18,54	18,539	−0,005
30	26,19	25,531	−2,5	18,43	17,937	−2,6	16,84	16,689	−0,8
35	22,25	22,464	+0,9	16,06	16,12	+0,5	15,09	15,073	−0,14
40	19,67	19,735	+0,3	14,59	14,578	−0,08	13,75	13,703	−0,3
45	17,55	17,434	−0,6	13,16	13,155	−0,03	12,49	12,451	−0,2
50	15,49	15,4895	±0,00	11,97	11,971	0,0008	11,38	11,378	−0,001

* % нитробензола.

Как видно из табл. 1—7, расхождение экспериментальных с расчетны данными не превышает 1,0%. В отдельных случаях, например для 30 смеси этилового — изобутилового спиртов при 35°С, отклонение дост гает 5%.

Некоторые авторы пытались установить зависимость между вязкост вещества и его критической температурой. Например, А. З. Голик [4 исследуя вязкость и критическую температуру спиртов, пришел к закл чению, что вязкость спиртов тем больше, чем выше критическая темп ратура.

Таблица 7

Этиловый спирт — изобутиловый спирт

t°С	20,08*			50,33*			75,51*		
	$\varepsilon_C = 5207{,}5\frac{кал}{моль}$ $A_s = 186{,}54\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_C = 4759{,}5\frac{кал}{моль}$ $A_s = 309{,}58\cdot10^{-6}$			$\varepsilon_C = 4365\frac{кал}{моль}$ $A_s = 508{,}13\cdot10^{-6}$		
	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$, %	$\eta_{эксп}$	$\eta_{расч}$	$\Delta\eta$,
10	35,017	35,017	0,00	25,424	25,424	0,00	20,174	20,174	0,0
15	30,134	29,708	1,4	22,160	21,884	—1,2	17,838	17,577	1,4
20	26,821	25,373	5,3	19,971	18,945	5,1	15,620	15,418	1,2
25	22,42	21,720	3,1	16,48	16,411	0,4	13,35	13,405	0,4
30	19,80	18,70	5,5	14,79	14,293	3,3	11,80	11,807	0,0
35	16,61	16,153	2,8	12,81	12,501	2,4	10,44	10,438	0,0
40	14,55	14,041	3,5	11,20	10,88	2,8	9,35	9,278	0,7
45	12,61	12,262	2,7	9,98	9,725	2,5	8,32	8,284	0,4
50	10,78	10,749	0,2	8,61	8,61	0,00	7,42	7,420	0,0

* % C_2H_5OH.

На основании наших данных, мы можем отметить, что даже энерг связи ε не является однозначно определяющим параметром для вязкост если мы имеем дело с жидкостями различных структур. В этом можно у диться при рассмотрении табл. 8, где приведены значения вязкости и эне гия связи некоторых веществ. Установление для жидкой смеси зависимос между вязкостью и энергией связи (табл. 1—7) также относится к жидк стям, имеющим одинаковую молекулярную структуру (отличаются толь процентным составом компонентов).

Таблица 8

Энергии связи между молекулами органических веществ

№ группы	Вещество	$\eta\cdot10^3$, *пуазы* (50°С)	$\varepsilon, \frac{кал}{моль}$
I	Хлороформ	4,8	1371,13
	Четыреххлористый углерод	6,73	2484,7
II	Бензол	4,43	2448,7
	Диметиланилин	8,27	3177,8
	Нитробензол	11,0	3617,6
	Анилин	16,5	5697,2
	Фенол	34,19	7257
III	Этиловый спирт	6,9	3406,5
	Изобутиловый спирт	13,0	4081

Все вещества табл. 8 разбиты на три группы по типу их структурн формул. Из таблицы видно, что в пределах группы с определенной стру турой с возрастанием энергии связи вязкость вещества соответствен увеличивается. Однако при рассмотрении жидкостей различных структу такой однозначной зависимости в табл. 8 установить не удается. К тако выводу пришел А. З. Голик [4].

Другими словами, следует учитывать взаимодействие молекул между бой и с молекулами другого вещества.

Взаимодействие в смеси будет зависеть от активности как одного, так и другого мпонента. Поскольку взаимодействие между молекулами характеризуется энергией изи (вязкость жидких смесей согласно уравнению (1) связана с изменением энергии изи), то целесообразно сравнивать между собой вязкость и энергию связи различных цеств при одинаковых условиях, что и было нами сделано в работе. Энергия связи л веществ и их смесей рассчитывалась по формуле Г. М. Панченкова на основании пих экспериментальных данных по вязкости и плотности.

ВЫВОДЫ

1. Уравнение Г. М. Панченкова, устанавливающее зависимость коэфициента вязкости двойных жидких смесей от температуры, хорошо соглаается с экспериментальными данными и является более универсальным, м уравнение А. И. Бачинского и Френкеля — Андраде.

2. Факт применимости уравнения Г. М. Панченкова к чистым жидкоям и смесям говорит об одинаковой природе передачи количества движея от слоя к слою при вязком течении жидкости.

3. Наличие параллелизма между изменением энергии связи и изменением вязкости для жидкостей с одинаковой молекулярной структурой дтверждает положение А. З. Голика, что вязкость тесно связана с мокулярной структурой жидкости.

Одесский инженерно-стротельный институт

Поступила 25. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

Ф. П. Довженко, Кандидатская диссертация, Одесса, 1955.
Г. М. Панченков, Журн. физ. хим., 24, 1390, 1950.
Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, 1947.
А. З. Голик, Укр. хим. журн., 14, 34, 1949.

TEST OF THE PANCHENKOV EQUATION (THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE VISCOSITY COEFFICIENT FOR BINARY LIQUID MIXTURES)

F. P Dovzhenko (Odessa)

Summary

Panchenkov's equation for the temperature dependence of the viscosity coefficient binary liquid mixtures is in good agreement with experimental data and is more gene- than the equations of Bachinskiĭ and of Frenkel — Andrade. The validity of the Pan-nkov equation both for pure liquids and for their mixtures is evidence of the like aracter of transfer of the quantity of motion from layer to layer in the viscous flow of uids. The existence of a parallel between the change in bond energy and viscosity for uids of equal molecular structures is in accord with the proposition of Golik that cosity is intimately connected with the molecular structure of a liquid.

СТРУКТУРА Cu — Si СПЛАВОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ С ХЛОРИСТЫМ ЭТИЛОМ *

В. Д. Крылов и Ю. Н. Ефремов

Кремне-медные сплавы представляют интерес как один из видов ко тактных масс для проведения так называемой реакции «прямого» синте алкил- и арилхлорсиланов путем взаимодействия сплава с хлористым м тилом [1], хлористым бензолом [2], хлористым этилом [3] или другим галоидопроизводными при повышенной температуре.

Различные образцы кремне-медных сплавов одинакового химическо состава обладают различной активностью в реакциях «прямого» синте алкилхлорсиланов, в связи с чем можно предполагать наличие свя между активностью и структурой сплавов. Однако в литературе этот в прос до настоящего времени подробно не рассматривался. Херд и Рох [4] считают, что медь, являющаяся катализатором синтеза метилхлорс ланов, непосредственно взаимодействует с хлористым метилом, образу активное промежуточное соединение [SiCl], через которое происходи синтез метилхлорсиланов. По мнению А. Л. Клебанского и В. С. Фихте гольца [5], катализирующее действие производит не свободная медь, а и терметаллическое соединение кремния и меди, распадающееся и вно регенерирующееся в процессе синтеза. Имелик и Трамбуз [6], спекая п рошки кремния и меди, установили, что полученные таким путем контак ные массы, активны лишь при наличии в них интерметаллического соед нения.

В настоящей работе мы стремились установить, что является катал затором реакции между кремнием и хлористым этилом, а также подой к выяснению зависимости активности кремне-медного сплава от его стру туры.

Известно [7], что в системе Cu — Si присутствуют промежуточные фа $\gamma(Cu_5Si)$, $\varepsilon(Cu_{31}Si_8)$ и $\eta(Cu_3Si)$, отвечающие 18, 21 и 25 ат.% Si. Интерм таллическое соединение Cu_3Si (η-фаза), вероятно, имеет гексагональну ячейку, что следует из электронной концентрации данного соединени равной $^7/_4$.

Кремне-медные сплавы с содержанием кремния выше 25 ат. % (12,8 вес. % образуют эвтектику из Cu_3Si и кремния.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Сплавы, содержащие 20 и 35 вес. % меди, а также сплавы, отвечающие соста γ-, ε- η-фаз, приготавливались из меди марки М2 и кремния марки КР- Плавка производилась в высокочастотной индукционной печи при температуре 1400 1500° С с последующим охлаждением сплавов путем выливания их в чугунный кокил

Образцы для съемки рентгенограмм готовились из порошкообразного спла съемка призводилась в Cu- и Co-излучении в камере ВРС-3 с диаметром барабана 143,3 м Образцы во время съемки вращались.

Активность сплавов в реакции с хлористым этилом оценивалась по описанн ранее методике [3].

---

* Исследования, связанные с химической стороной изучаемых процессов, про- водились И. В. Трофимовой и Р. А. Турецкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы γ, ε- и γ_1-фаз. На рис. 2 приведена ...тгенограмма сплава, обладавшего высокой активностью в реакции ...лористым этилом.

Проведенный по рентгенограммам фазовый анализ показал, что все ...авы, как активные, так и неактивные, состоят из двух фаз: кремния и ин...металлического соединения Cu_3Si (γ_1-фаза).

Однако недостаточная чувствительность рентгеновского фазового анализа не ...воляет сделать заключение об идентичности фазового состава активных и неактивных ...авов, так как медь и кремний, служащие исходными компонентами в приготовлении ...авов, могут содержать в сумме свыше 2% примесей Al, Fe, Ca и др. Кроме того, воз...жно загрязнение сплава примесями и в процессе плавки. Свойства же металлов и ...авов и, в частности, их каталитические свойства могут существенно зависеть от нали... даже небольшого количества примесей.

С целью выявления различий в изменении структуры активного и не...тивного сплавов в процессе синтеза были получены рентгенограммы об...зцов сплавов, участвовавших в реакции с хлористым этилом в течение ...4 час., как для активного (рис. 3), так и для неактивного (рис. 4) спла...в. Рассмотрение рентгенограмм рис. 3 показывает, что интенсивность ...ний γ_1-фазы с момента начала реакции резко уменьшается; можно пола...ть, что в данном сплаве после двухчасовой работы значительная часть ...азы разрушилась. Однако реакция продолжалась без заметного сниже...я активности. Одновременно с уменьшением интенсивности линий γ_1-фа... на рентгенограммах появляются линии меди, интенсивность которых ...еличивается по мере разрушения соединения Cu_3Si.

Следует отметить, что даже длительная обработка сплава хлористым ...илом (20—30 час.) не приводит к полному разрушению γ_1-фазы. Это объяс...яется тем, что медь, образующаяся на внешней поверхности γ_1-фазы, пре...тствует ее контакту с хлористым этилом. Микроскопическое исследо...ние шлифов сплавов, обработанных хлористым этилом, подтверждает ... объяснение, причем, как это видно на микрофотографии участка шлифа ...лава (рис. 5), медь распространяется и по зерну кремния. Видно также, ... изучаемая реакция локализуется на межфазовой границе кремния ...меди. Рассмотрение под микроскопом частиц полностью отработанного ...лава показало, что почти вся их поверхность заблокирована медной ...енкой.

Таким образом предположение, что медь является катализатором толь... тогда, когда она входит в интерметаллическое соединение, для рассмат...ваемого нами случая взаимодействия кремне-медного сплава с хло...стым этилом отпадает. Изложенное дает основания сделать вывод, что ...тализатором реакции взаимодействия хористого этила с кремне-медным ...лавом является медь, образующаяся при разрушении интерметалличе...ого соединения Cu_3Si.

В силу этого можно было ожидать, что у неактивных сплавов γ_1-фаза ... претерпевает распада или распадается недостаточно интенсивно и не ...деляет необходимого для реакции катализатора — меди.

Это предположение полностью подтвердилось. Приведенная на рис. 4, *а* ...нтгенограмма получена со сплава неактивного в течение первых 2 час. ...о контакта с хлористым этилом. В данном сплаве за этот период времени ...спад γ_1-фазы происходил с малой интенсивностью, и образовавшейся ...малом количестве меди было недостаточно, чтобы реакция шла с замет...ой скоростью. В начале третьего часа контакта сплава с хлористым этилом ...личество выделившейся меди оказалось достаточным для активизации ...оцесса. На рентгенограмме этого сплава после его четырехчасового кон...кта с хлористым этилом отчетливо видны линии меди (рис. 4, *б*).

Исходя из того, что реакция локализуется на межфазовых границах, ...жно предположить, что та или иная скорость распада γ_1-фазы, т. е. та

или иная активность сплава, обусловлены различным состоянием реак
онной поверхности кристаллических фаз сплава. Значительную роль зд
могут играть примеси в исходных компонентах сплава, условия его п
готовления и обработки хлористым этилом.

С целью более точной характеристики поведения интерметаллическо
соединения Cu_3Si в процессе реакции с хлористым этилом были получе
рентгенограммы сплава, отвечающего по составу чистой η-фазе и про
ботавшего в синтезе в течение 2 (рис. 6,*а*) и 4 час. (рис. 6,*б*).

Анализ рентгенограмм показал, что входящий в состав интерметал
ческого соединения кремний действительно быстро реагирует с хлорист
этилом, причем остающиеся атомы меди перестраиваются в решетку ме
и частично образуют с кремнием небольшие количества γ- и ε-фаз.

Сплавы, соответствующие по составу ε- и γ-фазам, обрабатывали
в свою очередь, хлористым этилом. Рентгенограммы с таких сплавов по
зали, что ε- и γ-фазы в этом случае тоже распадаются, причем в слу
распада ε-фазы образуются γ-фаза и медь, в случае распада γ-фазы об
зуется только медь. Это позволяет предположить, что распад ε-фазы и
разование меди при удалении кремния из интерметаллического соедине
происходят по схеме:

$$\begin{array}{ccccccc} Cu_3Si & \rightarrow & Cu_{31}Si_8 & \rightarrow & Cu_5Si & \rightarrow & Cu. \\ \downarrow & & \downarrow & & & & \\ Cu & & Cu & & & & \end{array}$$

Нами были определены на разных стадиях отработки сплава разме
кристалликов образующейся меди. Размеры кристалликов, рассчита
ные по формуле Селякова—Шеррера для отражения (200), оказались вес
значительными и мало меняющимися в процессе синтеза. Так, для спла
проработавшего в течение 1 часа, величина кристалликов меди оказала
равной 780 Å, для сплава, проработавшего 12 час., 820 Å.

Изложенное дает основание полагать, что каталитическое действие сп
ва Cu — Si в процессе синтеза этилхлорсиланов можно характеризова
двумя стадиями: начальной и стадией каталитического действия метал
ческой меди.

В начальной стадии происходит взаимодействие хлористого этила с кре
нием, входящим в соединение Cu_3Si, которое приводит к распаду эт
соединения и выделению металлической меди. Ввиду того что реакц
между кремнием и хлористым этилом и образование кристалликов ме
происходят при весьма значительной температуре (350—400°С), криста
лики меди имеют крупные размеры, что должно отрицательно влиять на
каталитические свойства.

Установленное нами различие в скорости распада η-фазы в начальн
стадии процесса, очевидно, должно влиять на скорость и активность ре
ции в последующей стадии синтеза.

Можно полагать, что достижение максимальной активности спла
непосредственно связано с накоплением оптимального количества ка
лизатора меди, образующейся при разрушении интерметаллического сое
нения. Количество катализатора связано с количеством интерметалли
ского соединения (т. е. с количеством меди в сплаве), а также со скорост
его распада. Можно полагать, что при достаточной скорости распа
η-фазы количество катализатора, образующегося у сплавов с более вы
ким содержанием меди, уже не влияет на ход основной реакции (обра
вание диэтилдихлорсилана) и лишь способствует протеканию побочн
процессов, связанных с расщеплением хлористого этила и образовани
этилена и других продуктов распада.

Необходимо отметить, что на активность сплава должны отрицатель
влиять большие размеры зерен кремния. Как видно из микрофотограф
шлифа сплава (рис. 6), начавшего реагировать с хлористым этилом, кре
ний вырабатывается непосредственно в местах соприкосновения с медь

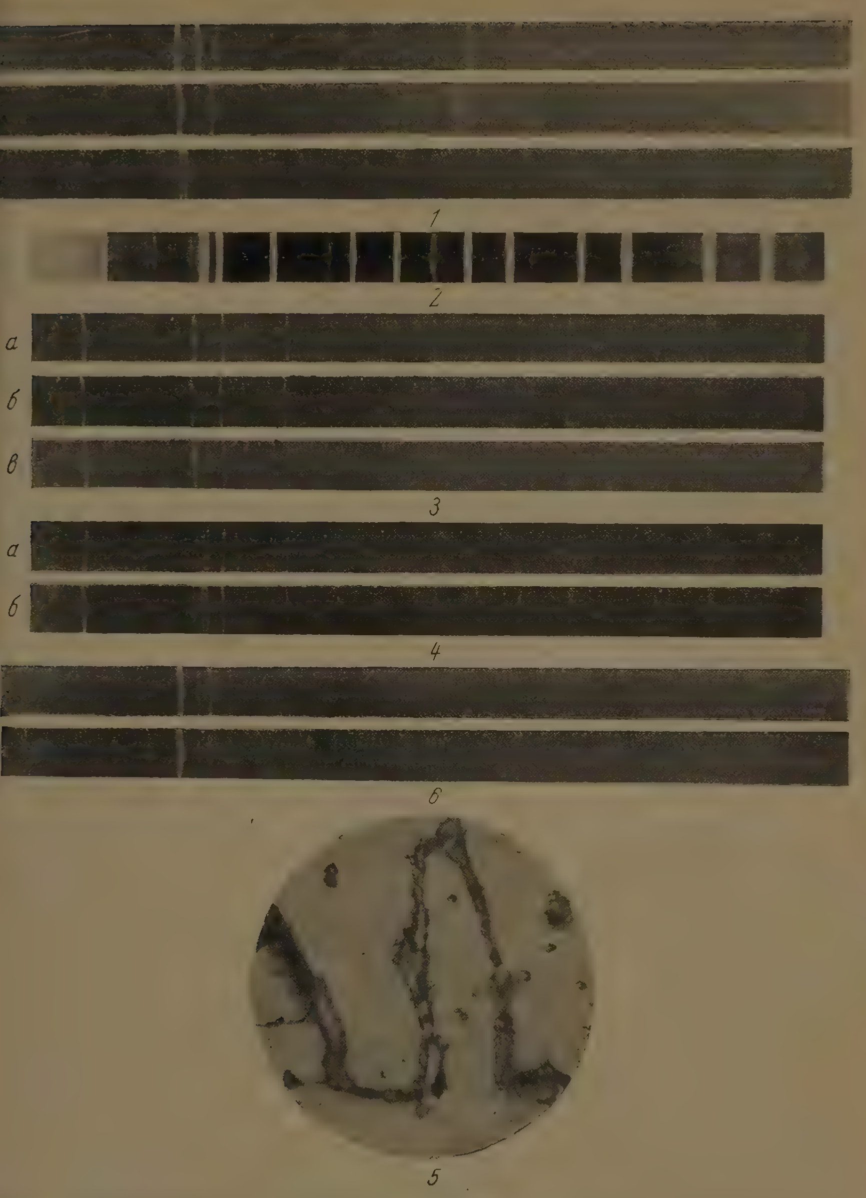


Рис. 1. Рентгенограммы *а* — γ-фазы; *б* — ε-фазы; *в* — η-фазы в системе Cu — Si

Рис. 2. Рентгенограмма активного сплава

Рис. 3. Рентгенограммы сплава Cu — Si, участвовавшего в реакции с хлористым этилом *а* — в течение 1 часа; *б* — в течение 2 час., *в* — в течение 4 час.

Рис. 4. Рентгенограммы сплава Cu — Si после контакта с хлористым этилом в течение 2 и 4 час.: *а* — сплав неактивен; *б* — сплав активен

Рис. 5. Микрофотография шлифа сплава Cu — Si после его контакта с хлористым этилом в течение 4 мин. × 300

Рис. 6. Рентгенограммы η-фазы после ее контакта с хлористым этилом в течение: *а* — 2 и *б* — 4 час.

деляющейся из η-фазы, т. е. на внешней поверхности зерна кремния, гра-
чащего с η-фазой. В связи с этим уменьшение величины зерна кремния
еличит поверхность контакта его с медью и, тем самым, должна увели-
ться активность сплава.

Рассмотрение под микроскопом частиц отработанного сплава пока-
вает, что выделяющаяся в процессе распада η-фазы медь осаждается
поверхности частиц кремния. Это приводит к блокированию поверх-
сти кремния медью и обуславливает, по всей вероятности, снижение
тивности сплава в процессе синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Рентгеновским методом исследован фазовый состав кремне-медных
лавов (20—35 вес. % Cu) и его изменение при реакции с хлористым эти-
м. Найдено, что все сплавы этого состава, независимо от активности
упомянутой реакции, имеют двухфазную структуру: кремний и Cu_3Si
фаза).

2. При взаимодействии с хлористым этилом в начальный момент в ре-
цию вступает кремний, входящий в состав интерметаллического соеди-
ния Cu_3Si. Этот процесс приводит к разрушению данного соединения
образованию металлической меди, которая и является катализатором
льнейшего процесса синтеза этилхлорсиланов.

3. Выделяющаяся медь осаждается на поверхности частиц кремния, ухуд-
ая его контакт с хлористым этилом, что должно приводить к снижению
тивности сплава.

4. Различие в начальной активности сплавов Cu — Si при реакции
хлористым этилом связано с различной скоростью реакции между хло-
стым этилом и кремнием, входящим в состав интерметаллического соеди-
ния.

Поступила
27. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

R. O. Sauer, F. Hadsell, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 4258, 1948.
E. Rochow, Amer. P. 2483373. 1949; Chem. Abstr., 44, 1950.
К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, А. С. Денисова и Р. А. Турецкая, ДАН, 108, 465, 1956.
D. Hurd, E. Rochow, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 963, 1945.
А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, Журн. общ. химии, 26, 2502, 1956.
B. Imelik, P. Trambouze, C. R., 238 (6), 680, 1954.
М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, ГНТИ, 1941..

IE STRUCTURE OF Cu-Si ALLOYS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION WITH CHLORETHYL

V. D. Krylov and *Yu. N. Efremov (Moscow)*

Summary

The structure of Cu-Si contact alloys and their transformations in the process
the direct synthesis of ethylchlorosilanes have been studied with the aid of x-ray and
croscopic methods. It has been established that independent of their activity all the
oys consist of two phases: silicon and the intermetallic compound Cu_3Si. On treating
e Cu-Si alloys with chlorethyl the latter vigorously reacts with the silicon of the
mpound Cu_3Si, leading to decomposition of the latter and the formation of free copper
ich itself is the catalyst for the synthesis of the ethylchlorosilanes.

The size of the crystallites of the copper formed has been calculated.

It was found that in inactive alloys the decomposition of Cu_3Si and formation of
e copper proceeds at a very slow rate.

The copper formed in the decomposition of Cu_3Si has been shown to block the active
face of Si and Cu_3Si, leading to a fall in the intensity of this process and to the
omplete removal of these components.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ОТ СОСТАВА ОБРАТИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

С. В. Горбачев и О. Б. Хачатурян

При изучении кинетики электрохимических процессов в настояще время уделяется недостаточно внимания вопросам исследования зависимости скорости электролиза от состава электролита.

В работах Габера и Русса [1], Фетера [2], Левертовича [3] и др. исследовалось влияние состава электролита на зависимость плотности тока от потенциала поляризации, но общих выводов о зависимости скорости электролиза от состава электролита получено не было.

В работе Я. И. Вабеля [4], изучавшего кинетику электрохимического окисления нафталина, обращается внимание на зависимость плотности тока от состава полученных и исходных веществ; им обнаружено, что кривые плотность тока — состав проходят через максимум, который объясняется как результат автокаталитического действия нафтохинона, получающегося в процессе окисления нафталина.

Затем в работе Хр. Ив. Нонински [5] этот эффект вновь получает свое подтверждение уже на обратимой окислительно-восстановительной системе хинон — гидрохинон. Автором, к сожалению, не делается никаких попыток к объяснению полученной закономерности. Им только устанавливается факт, что максимум возникает при эквивалентном соотношении хинона и гидрохинона в случае анодного процесса и остается постоянным, не зависящим от изменения потенциала поляризации. Для катодного процесса этот максимум проявляет себя при 75% содержания гидрохинона и также не зависит от изменения потенциала поляризации.

Авторами этой статьи, независимо от указанной работы, было предпринято исследование зависимости скорости электролиза от состава обратимых окислительно-восстановительных систем. В качестве объекта изучения нами была выбрана хорошо изученная система ферро-, феррицианидов.

В качестве метода, позволяющего подойти к изучению этой зависимости нами была использована температурная зависимость плотности тока от потенциала поляризации, применяемая в ряде работ (см., например, [6—10]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зависимость скорости электролиза от состава электролита исследовалась методо температурной зависимости плотности тока при различных соотношениях окисленно и восстановленной формы цианидов железа. Электролиз проводился в стеклянном трех коленном электролизере объемом в 100 *см*^{3}, снабженном стеклянной рубашкой дл термостатирования. Источником нагрева служил ультратермостат. Опыты проводи лись при 25, 40, 60 и 80° ± 0,05° С.

Поляризационные измерения проводились при помощи потенциометра П-4. Нул инструментом служил гальванометр с чувствительностью $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ А. Сила тока изм рялась микроамперметром μ А — 750/5 класса точности 0,5. Задаваемое напряжени измерялось прецизионным вольтметром Coerz с чувствительностью 0,002 V клас точности 0,2.

Электродами служила платина; в случае изучения анодного процесса анод служила платиновая проволока видимой поверхности 0,05 *см*^{2}, катодом—платинова сетка; при изучении катодных процессов электроды менялись своими местами.

В качестве электрода сравнения применялась платиновая проволока, опущенная зучаемый раствор, находящийся при той же температуре, что и исследуемый электро-:. Такой электрод сравнения вполне себя оправдал. Равновесный потенциал в растворе

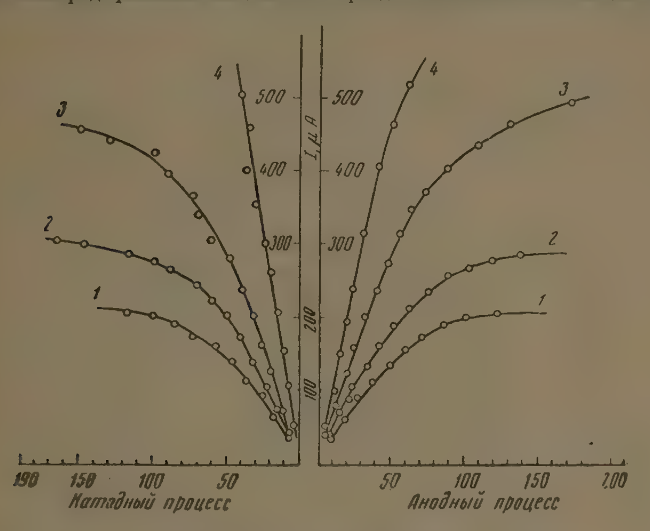


Рис. 1. Катодный и анодный процессы: 1—25; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80° С

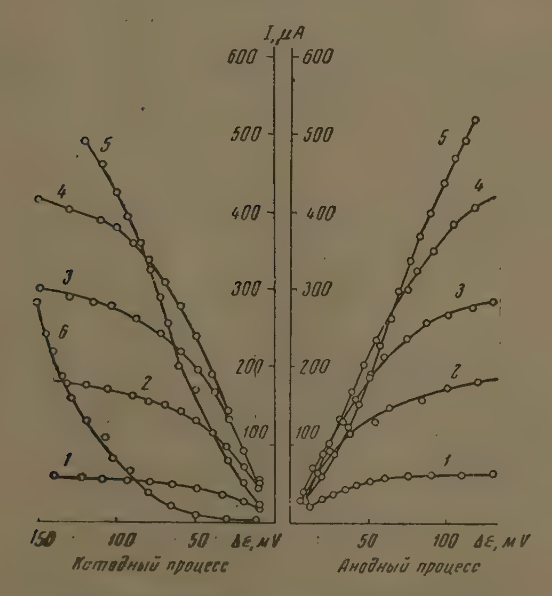


Рис. 2. Влияние состава на зависимость потенциала поляризации от силы тока при 40° С: 1— 10 : 90; 2—30 : 70; 3—50: 50; 4 — 70 : 30; 5 — 90 : 10; 6 — 100%

ислительно-восстановительной системы ферро-,феррицианидов устаналивается очень стро. Это дает возможность при поляризационных измерениях получать непоедственно величину поляризации, т.е. разность потенциалов между равновесным и ляризованным электродами.

Кроме того, так как методом изучения являлась температурная зависимо потенциала поляризации от силы тока, то пользование всякими другими стандартны электродами давало бы температурную погрешность при вычислениях поляризац

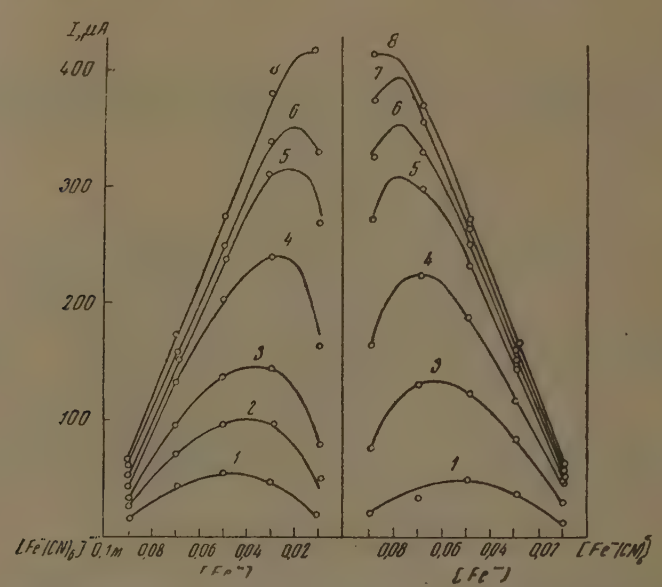


Рис. 3. Зависимость скорости электролиза от состава системы ферро-, феррицианидов при 40° С. Анодный и катодный процессы: *1* 0,01; *2* — 0,02; *3* — 0,03; *4* — 0,05; *5* — 0,07; *6* — 0,08; *7* — 0,09; *8* — 0,1 V (кружки — экспериментальные точки)

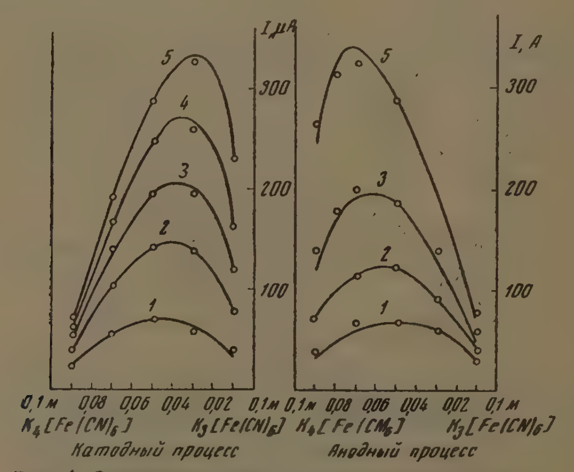


Рис. 4. Зависимость скорости электролиза от состава системы ферро-, феррицианидов при 60° С. Катодный и анодный процессы: *1* — 0,01; *2* — 0,02; *3* — 0,03; *4* — 0,04; *5* — 0,05 V

Как известно, равновесные потенциалы меняются с температурой для разных сист по-разному. Это относится также и к изучаемой окислительно-восстановительной стеме по отношению к каломельному и водородному электродам.

При применении указанного электрода сравнения —платины, опущенной в обрануюокислительно-восстановительную систему, эта погрешность отсутствует.
Все поляризационные измерения производились всегда из свежих растворов. Для изготовления растворов применялись соли ферро- и феррицианиды марки д. а.»
Исследовались 0,1 и 0,3 *M* растворы.

Результаты измерений. На рис. 1 приведены кривые засимости потенциала поляризации от силы тока при различных температурах и соотношении окисленной и восстановленной формы, как 1:1; для анодного катодного процессов. Исходная концентрация растворов 0,1 *M*.

На рис. 2 приведены кривые зависимости тенциала поляризации от силы тока при зличных соотношениях окисленной и восстановленной формы, цианидов железа, при стоянной температуре и для той же исходй концентрации растворов.

На рис. 3 приведены анодные и катодные ивые зависимости силы тока от состава окиенной и восстановленной формы при температуре 40° С и потенциалах поляризации 01 до 0,1 V.

На рис. 4 приводятся анодные и катодые кривые зависимости силы тока от состава исленной и восстановленной формы при мпературе 60°С и потенциалах поляризации 0,01 до 0,06 V.

На рис. 5 приводятся анодные кривые висимости силы тока от состава при 25° С потенциалах поляризации от 0,02 до 0,08V. онцентрация исходного раствора 0,3 *M*.

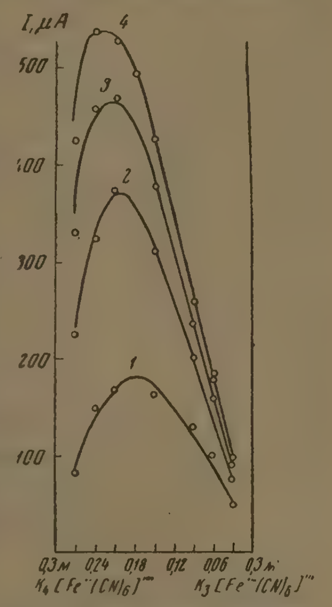


Рис. 5. Зависимость скорости электролиза от состава системы ферри-, ферроцианидов при 25° С. Анодный процесс $c = 0{,}3$ *моль/л*. *1* — 0,02; *2* — 0,04; *3* — 0,05; *4* — 0,06 V

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение кривых, приведенных на исунках, показывает, что кинетика электрохимического окисления и восстановления ферри- и ферроцианидов имеет интересые закономерности. Все кривые, выражающие зависимость силы тока от состава для четырех температур и двух иследованных концентраций исходных растворов, как для анодного, так и для атодного процессов, проходят через максимум.

Как видно из приведенных кривых (рис.3), максимум этот не является абильным. Он передвигается по мере изменения состава раствора и оста потенциала поляризации. Кроме того, этот сдвиг является характерым как для анодных, так и для катодных процессов. Смещение максимума роисходит постепенно: для анодного процесса в сторону роста окисляемого агента, для катодного процесса — в сторону роста восстанавливаемого агента.

При рассмотрении кривых также легко заметить, что максимум кривой бладает тенденцией к исчезновению по мере роста потенциала поляризаии. Его исчезновение в пределах изученных концентраций происходит ри потенциалах, близких к предельному току.

Далее, как видно из рис. 3, 4, максимум зависит от температуры. ри температурах 25—40° С максимум более плавный, при температуре)°, как видно из кривых рис. 4, максимум приобретает более резко выженный характер и по своей величине значительно превосходит максим при 40° С.

Так как обнаруженная закономерность подтверждается не только дл данной концентрации и данной температуры и является, по-видимому закономерностью, определяемой природой лимитирующей стадии данно электрохимического процесса, то нами были проведены опыты с перемеш ванием электролита. Последние проводились при помощи вращающегос

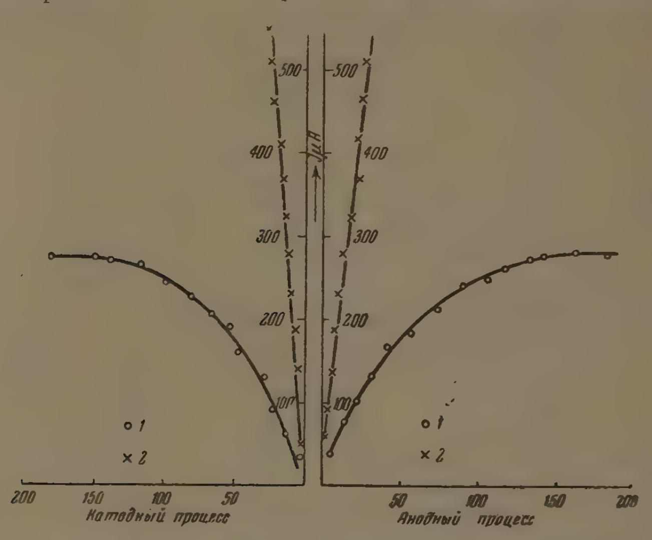


Рис. 6. Влияние перемешивания на потенциал поляризации системы ферро-, феррицианидов при 25°C и $c = 0{,}1$ *моль/л*. *1* — в спокойном элктролите; *2* — с перемешиванием

электрода. Результаты приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, крив зависимости потенциала поляризации от силы тока идет круто вверх и зн чительно превосходит своей крутизной поляризационную кривую в сп койном электролите.

Это позволяет сделать вывод о концентрационной природе лимитиру щей стадии. Так как методом измерения служила температурная завис мость силы тока, то мы воспользовались методикой, предложенной С. Горбачевым для расчета энергии активации, величина которой опред ляется природой лимитирующей стадии электрохимического процесс

На рис. 7 приведена зависимость $\lg I$ от величины обратной темпер туры для анодного процесса. Как показывает расчет, энергия активац имеет величину $4 \pm 0{,}3$ *ккал/моль*, т. е. величину, характерную для ко центрационной природы лимитирующей стадии.

Помимо наших собственных наблюдений О. А. Есин, М. А. Л шкарев, Н. И. Ладыгин [11] и Грубе [12] указывали на то, ч процесс электрохимического окисления-восстановления ферро-, ферри анидов имеет концентрационную природу. Это дало нам возможност исходя из концентрационной природы процесса, предпринять попыт рассчитать полученные кривые. Мы исходили из следующих положени

Для стационарной концентрационной поляризации

$$I = \frac{DnF}{U\delta}(c_0' - c) = \frac{DnF}{U\delta}\Delta c = \frac{1}{\gamma}\Delta c,$$

где D — коэффициент диффузии; U — число переноса; δ — толщина ди фузионного слоя; $\gamma = U\delta / DnF$.

В качестве исходных условий принимается:

$$\Delta\varepsilon = E_{\text{равн}} - E_{\text{поляриз. электрода}}$$

$$\Delta\varepsilon = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{\cdots}(CN)_6]_0}{[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]_0} - E_0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{\cdots}(CN)_6]}{[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]};$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{[Fe^{\cdots}(CN)_6]_0}{[Fe^{\cdot\cdot}(CN_6)]_0}\,\frac{[Fe^{\cdots}(CN)_6]}{[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]}\right]; \qquad (1)$$

так как для анодной поляризации

$$[Fe^{\cdots}(CN)_6]_0 < [Fe^{\cdots}(CN)_6] \quad \text{и} \quad [Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]_0 > [Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6],$$

для анодного процесса

$$\Delta\varepsilon < 0, \quad I < 0. \qquad (2)$$

Аналогично для катодного процесса

$$\Delta\varepsilon > 0, \quad I > 0. \qquad (3)$$

Для зависимости скорости электролиза от состава соблюдается сле-
ющее условие:

$$[Fe^{\cdots}(CN)_6]_0 + [Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]_0 = [Fe^{\cdots}(CN)] + [Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6] = M;$$

$$[Fe^{\cdots}(CN)_6]_0 - [Fe^{\cdots}(CN)_6] = -\{[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]_0 - [Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]\} = \gamma I; \qquad (4)$$

Обозначим:

$$[Fe^{\cdots}(CN)_6]_0 = x;$$

да

$$[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6]_0 = M - x;$$

$$[Fe^{\cdots}(CN_6)] = x - \gamma I;$$

$$[Fe^{\cdot\cdot}(CN)_6] = M - x + \gamma I.$$

Затем, подставляя в уравнение (1), получаем

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{x}{x-\gamma I}\,\frac{M-x+\gamma I}{M-x}\right]$$

и

$$\frac{x}{x-\gamma I}\,\frac{M-x+\gamma I}{M-x} = e^{\Delta\varepsilon nF/RT} = m;$$

$$\frac{x}{M-x}\,\frac{\gamma I - x + M}{x-\gamma I} = \frac{x}{M-x}\left(\frac{M}{x-\gamma I} - 1\right) = m;$$

$$I = \frac{x}{\gamma}\left(1 - \frac{M}{(M-x)m + x}\right), \qquad (5)$$

е величину γ следует рассматривать как эмпирическую постоянную,
торая определяется из того же уравнения:

$$\gamma = \frac{x}{I}\left(1 - \frac{M}{(M-x)m + x}\right). \qquad (6)$$

Воспользовавшись этими уравнениями, мы рассчитали все семейство ивых при всех температурах.

Величина γ сохраняет свое значение для катодного и анодного процес-
и изменяется только с температурой.

Как видно из рис. 3—5, расчет е данные находятся во вполне удо- етворительном согласии с опытом я всех исследованных потенциалов ляризации, температуры и концен- ации исходных растворов. Линии ивых проведены на основании ра- ётов по уравнению (5). Эксперимен- льные данные указаны кружками.

Зависимость коэффициента γ от температуры для катодного и анодного процесса

Потенциал поляризации $\Delta\varepsilon$, V	0,05		0,1	
	$\gamma_к$	$\gamma_а$	$\gamma_к$	$\gamma_а$
25° C	267	270	239	235
40 »	180	186	173	176
60 »	123	121	112	109

Далее представляло интерес, пользуя предложенное уравнение, ссчитать координату состава, соот- тствующую положению максимума лы тока, т. е. найти величину $x_{макс}$.

Если продифференцировать уравнение (5) по x и производную прирав- ть нулю $dI/dx = f(x)$, тогда решение этого уравнения $f(x) = 0$ позволит

найти координату состава, соответствующую положению максиму
силы тока $I_{\text{макс}}$, т. е. величину $x_{\text{макс}}$.

Перепишем уравнение (5) в таком виде:

$$I = \frac{x}{\gamma} - \frac{Mx}{\gamma mM + x(\gamma - \gamma m)} = \frac{x}{\gamma} - \frac{Mx}{A + Bx},$$

где

$$A = \gamma mM; \; B = \gamma(1 - m).$$

Дифференцируем

$$\frac{dI}{dx} = \frac{1}{\gamma} - \frac{(A + Bx)M - MxB}{(A + Bx)^2} = \frac{1}{\gamma} - \frac{AM}{(A + Bx)^2},$$

для максимума кривых $dI/dx = 0$, поэтому

$$\frac{AM}{(A + Bx)^2} = \frac{1}{\gamma}, \quad x_{\text{макс}} = \frac{\sqrt{Am\gamma} - A}{B}.$$

Подставляя вместо A и B их значения, получаем

$$x_{\text{макс}} = \frac{M \exp\left[\frac{nF\Delta\varepsilon}{RT}\right] \exp\left[\frac{nF\Delta\varepsilon}{2RT}\right]}{\exp\left[\frac{nF\Delta\varepsilon}{RT}\right] - 1}.$$

Из полученного уравнения видно, что индивидуальные характе
стики веществ, образующих данную окислительно-восстановительн
систему, а именно коэффициент ди
фузии, числа переноса, строение ди
фузионного слоя, в уравнение не
шли, а положение максимума кри

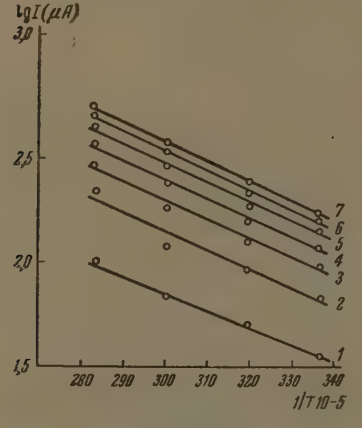


Рис. 7

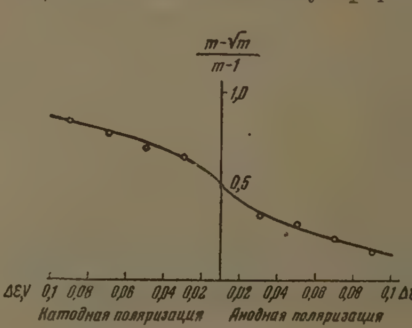


Рис. 8

Рис. 7. Графическое определение величины энергии активации. Соответствую
значения равны: $\Delta\varepsilon$ и $A_{\text{эфф}}$: 1 — 0,01; 3720; 2—0,02; 4150; 3—0,03; 4100; 4 — 0
4150; 5—0,05; 4200; 6—0,06; 4250 и 7—0,06 V; 4250 кал/моль

Рис 8. Смещение точки $x_{\text{макс}}$ в зависимости от изменения потенциала поляриза
для анодного и катодного процессов

определяется только суммарной концентрацией, температурой и пот
циалом поляризации. Следовательно, можно думать, что, по всей веро
ности, полученное уравнение не является характерным только для д
ной системы, а является общим для всех окислительно-восстановительн
систем.

Так как экспериментальные кривые обнаружили стремление $x_{макс}$ эедвигаться по мере роста потенциала поляризации, то нами был расітан ход изменения положения $x_{макс}$ в зависимости от потенциала поляэации. Результаты представлены на рис. 8. Как видно из графика, с рося катодной поляризации максимум перемещается в сторону более выких значений x, с ростом анодной поляризации — в сторону более низк значений x.

Результаты расчета подтверждают вывод о концентрационной природе оцесса. Обнаруженная закономерность позволяет судить о механизме отекающего электрохимического процесса. Полученное уравнение дает зможность рассчитывать по одному значению силы тока и потенциала я одного состава все семейство кривых. Сопоставление с опытной кривой зволит выяснить природу лимитирующей стадии процесса электролиза.

ВЫВОДЫ

1. Исследование кинетики электрохимического окисления-восставления ферро-, феррицианидов показывает, что при концентрации в 0,1),3 *М* и 25, 40, 60 и 80° С скорость данного процесса лимитируется контрационной поляризацией.
2. Получено уравнение, позволяющее рассчитывать зависимость силы ка от состава при любых потенциалах поляризации для обратимых окистельно-восстановительных систем.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 5. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

F. Haber, K. Russ, Zs. phys. Chem., 47, 263, 1904.
K. I. Vetter, Zs. phis. Czem., 284, 194, 1950.
E. Lewartowicz, Chimie physique I., 49, 558, 564, 1952.
С. В. Горбачев и Я. И. Вабель, Журн. физ. химии, 29, 23, 1955.
Хр. Ив. Нонински, Диссертация, 1955.
С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951; 26, 296, 399, 1952.
С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952.
С. В. Горбачев и Н. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 261, 1953; 28, 135, 1795, 1922, 1928, 2156, 1954.
О. А. Есин, М. А. Лошкарев, Н. И. Ладыгин, Журн. прикл. химии, 13, 987, 1940.
G. Grube, Zs. Elektrochem., 18, 189, 1912; 20, 334, 1914.

THE DEPENDENCE OF THE RATE OF ELECTROLYSIS ON THE COMPOSITION OF REVERSIBLE REDOX SYSTEMS

S. V. Gorbachev aud *O. B. Khachaturyan* (*Moscow*)

Summary

A kinetic study of the electrochemical oxidoreduction of ferro-ferricyanides showed at at concentrations of 0.1 and 0.3 *M*. and 25, 40, 60 and 80° C the rate of the process imited by concentration polarization. An equation has been derived permitting the culation of the current strength in relation to the composition at low polarization potenls for reversible redox systems.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Г. М. Бартенев и А. А. Ремизова

При изменении внешних параметров наблюдаются физические и хи-мические превращения веществ. Превращения, при которых происходи переход из одной фазы в другую или исчезновение одной и появление др гой, принято называть фазовыми переходами.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Термодинамическая теория фазовых переходов [1—5] хорошо разр ботана, но классификация [6—8] реально наблюдаемых фазовых перех дов неоправданно сложна и противоречива. Согласно теории, каждая фа характеризуется своим термодинамическим потенциалом, зависящим внешних параметров и температуры. В гетерогенных системах термодин мические потенциалы фаз равны между собой, что обеспечивает сосуществ вание фаз. В гомогенных системах реализуется та фаза, термодинамически потенциал которой минимален при данных внешних условиях.

К внешним параметрам относятся: давление P, напряжение σ, напряженнос электрического и магнитного полей E и H и др. Внешние параметры являются обобще ными силами X, а функции состояния — объем V, магнитный момент M, электрическ поляризация P и др.—обобщенными координатами x. В случае растворов роль обобще ной силы играет химический потенциал μ, а обобщенной координаты — молярн доля растворенного вещества ν.

В общем виде элементарная работа системы против внешних сил равна $\delta A = X$

Переход фаз может произойти в процессе изменения температуры, ко центрации или одного из внешних параметров. При этом в зависимости внешних условий, в которых находится система, произойдет прерывн или непрерывный переход. В первом случае функции состояния (энерг системы, энтропия, объем, магнитный момент, поляризация и т. д.) исп тывают скачки, во втором — они изменяются непрерывно, но испытыва скачки их производные (темплоемкость, коэффициент сжимаемости, коэ фициент термического расширения и т. д.). В соответствии с этим встреча щиеся фазовые переходы разбиваются на два вида: первого и второго род

Фазовые переходы первого рода подчиняются уравнению Клапе рона — Клаузиуса, которое является условием равновесия двух фа

$$\frac{dX}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta x} = \frac{\lambda}{T(x_2 - x_1)}, \quad (1)$$

где $\Delta S = \lambda/T$ и $\Delta x = x_2 - x_1$ — скачки энотропии и обобщенной коо динаты в точке перехода, лежащей на линии равновесия фаз 1 и 2, λ скрытая теплота перехода, T — температура перехода, x_2— объем высок температурной, x_1— объем низкотемпературной фазы.

Фазовые переходы второго рода подчиняются уравнению Эренфест

$$\frac{dX}{dT} = \frac{\Delta C_X}{T\Delta (dx/dT)_X}, \quad (2)$$

где ΔC_X— скачок теплоемкости, $\Delta(\partial x/\partial T)_X$—скачок температурного к эффициента в точке перехода, T — температура перехода.

Как показал В. К. Семенченко [3], уравнение (2) является частн случаем и в то же время предельным случаем уравнения (1) при $\Delta x \to$ и $\Delta S \to 0$.

В дальнейшем для определенности будет рассматриваться температур-е изменение теплоемкости при постоянной обобщенной силе, что не менит общности рассуждений.

Принимая во внимание, что на линии перехода

$$\frac{dX}{dT} = -\Delta\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \Big/ \Delta\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T$$

сле замены в уравнении (2) $\Delta(\partial x/\partial T)_X$ соответствующим значением, лучим формулу для скачка теплоемкости

$$\Delta C_X = -T\left(\frac{dX}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T. \quad (3)$$

Многие фазовые переходы сопровождаются процессами разупорядочения, даю-ми аномальный ход кривой теплоемкости. Процессы разупорядочения представляют бой непрерывные изменения, вследствие теплового движения, взаимного расположе-

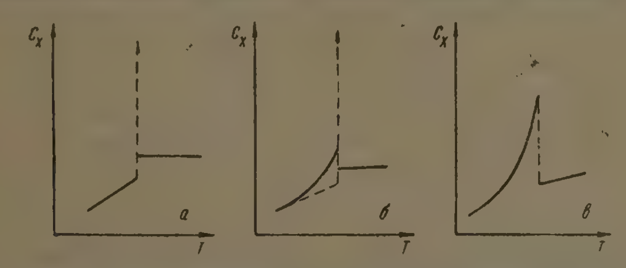


Рис. 1. Термодинамическая классификация фазовых переходов (на примере кривых теплоемкости): *а*, *б* — фазовые переходы первого рода; *в* — второго рода

я атомов или молекул, или частей их составляющих. В кристаллах процесс разупоря-ения при высоких температурах состоит в уходе атомов из узлов в междоузлия; аче говоря, в обмене местами междоузлий и узлов решетки, в бинарных твердых лавах типа замещения—в обмене местами атомов разного сорта, в жидкостях—в от-ве отдельных атомов от групп ближнего порядка, в жидком гелии—в переходе атомов ния из сверхтекучего состояния в нормальное, у ферромагнетиков и сегнетоэлектриков езориентации магнитных и электрических моментов атомов и т. д. Процессы разу-рядочения имеются всегда, но степень проявления их зависит от природы вещества, мпературы и внешних условий.

При переходе от одной фазы к другой, упорядоченной, фазовый переход связан с процессами разупорядочения, например в случае полиморфных ревращений. Переход такого типа изображается кривой на рис. 1, *а*. этой же схеме относятся и все фазовые переходы первого рода без раз-того процесса разупорядочения.

К фазовым переходам второго рода с развитым процессом разупорядо-ния относятся превращения в бинарных сплавах типа замещения, кипе-я вблизи критической точки, плавление некоторых веществ и др. Этому ответствует случай *б* на рис. 1, который Эйкен [9] назвал смешанным реходом. Мы его назовем фазовым переходом первого рода с процессом зупорядочения.

Процесс разупорядочения приводит к тому, что в точке перехода раз-ичие между фазами становится меньше, отсюда меньше и скрытая теплота рехода. В пределе, когда процесс разупорядочения проходит полностью, го можно достигнуть изменением внешних условий, например, парамет-а X, различие фаз в точке перехода теряется, и поверхностное натяжение счезает, а скрытая теплота обращается в нуль. Это соответствует крити-ескому переходу. Так как в критической точке $\partial x/\partial X = \infty$, то согласно) скачок теплоемкости равен бесконечности.

При дальнейшем изменении условий (увеличении температуры перехода) роцесс разупорядочения развивается все больше, и скачок теплоемкости ста-

новится конечным (кривая типа *в* на рис. 1). Фазы в точке перехода с
новятся тождественными и различаются лишь при удалении по обе с
роны от нее, что обнаруживается по изменению их свойств с температур
Это соответствует фазовым переходам второго рода. Следовательно,
являются в указанном смысле предельными случаями фазовых переход
первого рода [4].

Из сказанного ясно, что фазовые переходы второго рода (в одноком
нентных системах) могут наблюдаться только при условии, если перех
происходит от упорядоченной к разупорядоченной фазе.

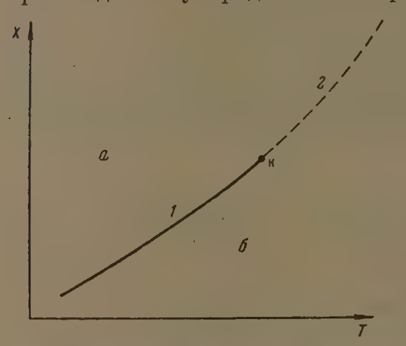


Рис. 2. Типичная диаграмма состояний в координатах обобщенная сила — температура для системы: жидкость — газ, расслаивающиеся растворы и т. п. *а* — упорядоченная фаза; *б* — разупорядоченная; *1* и *2*—кривые равновесия 1-го и 2-го рода; *k* — критическая точка

Рис. 3. Диаграмма состояний д
же систем (рис. 2) в других коорди
тах: *а* — двухфазная область; *б* —
зупорядоченная фаза; *в* — упорядоч
ная фаза

На рис. 2 приведена известная диаграмма состояния, характерная
систем жидкость — газ, сверхструктура — структура в твердых сплав
для расслаивающихся растворов и т. д. Для этих же систем диаграм
состояния в других координатах приведена на рис 3. Из диаграммы
стояния (рис. 2) видно, что в некоторой области наблюдается кривая рав
весия 1-го рода, описываемая уравнением (1). При повышении тем
ратуры (с развитием процессов разупорядочения) кривая равнове
фаз заканчивается критической точкой, где фазы становятся тождеств
ными (точка К). При дальнейшем повышении температуры кривая фа
вого перехода первого рода переходит в кривую фазового перехода втор
рода или линию точек Кюри*, описаваемую уравнением (2).

Таким образом, исходя из теории фаз и процессов разупорядочен
классификация фазовых переходов в рамках термодинамической тракт
ки приводит к трем основным случаям, изображенным на рис. 1.

Заметим еще, что, согласно схеме, на рис. 1 в точке фазового перех
первого рода значение теплоемкости обращается в бесконечность. Одна
такой вид зависимости свойства от координаты не всегда будет иметь мес
так как изображение фазового перехода в виде точечного процесса (рис. 1
определяется выбором координат и внешних условий, при которых про
ходит фазовый переход.

При заданных внешних параметрах $X = \text{const}$ (рис. 2) фазовый перех
первого рода будет изображаться как точечный процесс (рис. 1, *а*), ес
свойство изучается в зависимости от температуры или одной из обобщ
ных сил, и как неточечный, если рассматривается изменение свойств в

* По В. К. Семенченко [10], кроме критической, существует сверхкритическая точ
отделяющая фазовые переходы второго рода от фазовых переходов третьего ро
Но фазовые переходы высших порядков в настоящее время могут быть рассмотре
лишь предположительно, так как не ясны физические процессы, их обусловливающ

симости от изменения энтропии или обобщенной координаты (рис. 3, DBE). ли в процессе перехода заданы функции состояния или обобщенные ординаты $S, x = \text{const}$, то фазовый переход первого рода также будет оисходить в интервале (рис. 3, CBA). Однако для термодинамического ализа и классификации фазовых переходов достаточно ограничиться ссмотрением изменения свойств в зависимости от температуры при стоянной обобщенной силе (рис. 1).

В заключение следует отметить, что рассмотренная классификация още, чем другие [6—8], и основывается на учете реальных физических оцессов.

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА

Характерным свойством фазового перехода от упорядоченной к разупо- доченной фазе в однокомпонентных системах является возможность цествования критической точки. Однако наличие упорядоченной и раз- орядоченной фаз не является для этого достаточным условием. В тех учаях, когда кривая равновесия сверху и снизу ограничивается трой- ми точками, критическое состояние и фазовый переход второго рода не ализуются. С другой стороны, в двухкомпонентных системах критиче- ое состояние обнаруживается при наличии двух разупорядоченных фаз пример, в расслаивающихся растворах*). Критическая точка отсут- ует вообще при переходе одной кристаллической модификации в другую; едовательно, не для всех фазовых переходов может быть реализована итическая точка, а следовательно, и фазовый переход второго рода.

Следует отметить неправильность определения критической точки как темпера- ы, выше которой вещество может быть только в газообразном состоянии [11—13]. точность определения заключается в том, что выше критической температуры ве- ство при определенных условиях может находиться как в газообразном, так и в жид- 1 состоянии, но переход одного состояния в другое выше критической точки яв- тся непрерывным (фазовый переход второго рода, рис. 2).

Наличие двух состояний при температурах выше критической было обнаружено енглером [14], Бенцем и Стюартом [15] при исследовании рассеяния рентгеновских ей в эфире и изопентане при сверхкритических давлениях. Более того, в некоторых темах при температуре выше критической, кроме жидкого и газообразного, обнару- вается и кристаллическое состояние (при больших давлениях). Так, например, імон, Руэман и Эдвардс [16] наблюдали твердый гелий при температуре, в восемь большей, чем критическая точка жидкого гелия. То же самое наблюдалось Симо- и Бриджменом [17] для водорода и неона и Тамманом [18] для хлорфосфана.

Наличие критической точки у системы жидкость — газ не является ключительным случаем. В. К. Семенченко [3] показал, что фазовый пе- ход второго рода и критические явления тесно связаны между собой, ота связь имеет общее значение независимо от систем. Критическая точка блюдается у сверхпроводников, расслаивающихся жидкостей и т. д.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С УЧЕТОМ ФАКТОРОВ РАЗМЫТИЯ

Выше была рассмотрена термодинамическая классификация фазовых реходов без учета ряда явлений, имеющих место в реальных системах. од изменения теплоемкости вблизи фазовых переходов (особенно при соких температурах) сложнее и отличается от схематических представ- ний, приведенных на рис. 1.

Причиной этого являются факторы размытия: фазовые (гетерофазные) уктуации [19—21], малые примеси, внутренние напряжения и другие кторы, приводящие к размытию максимумов на кривых фазовых пере- дов.

Рассматривая крайние случаи, можно сказать, что в веществе имеются два типа уктуаций: индивидуальные флуктуации, обусловленные тепловым движением отдель- х частиц, и коллективные, связанные с группой молекул, составляющих зародыш

* В этих случаях некоторые системы имеют нижнюю критическую точку.

новой фазы. Последние имеют место, например, в случае плавления, так как вбли перехода могут возникать зародыши жидкой фазы, и в жидкости вблизи к кристалл зации — зародыши твердой фазы [22].

Таким образом возможны флуктуации с образованием новой фазы в старой, т. фазовые флуктуации. При этом чем меньше разница между термодинамическими п тенциалами двух фаз, тем интенсивнее эти флуктуации. Вблизи точек перехода разл чие термодинамических потенциалов мало и в точке перехода равно нулю, что обесп чивает полное развитие фазовых флуктуаций. Механизм и кинетику фазовых пер ходов первого рода можно понять на основе фазовых флуктуаций и структурных ква тов [20,21].

Влияние малых примесей на фазовые переходы может быть различны в зависимости от системы, характера перехода, количества и характер самих примесей.

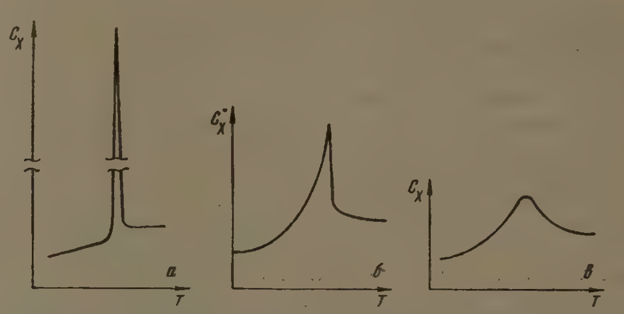


Рис. 4. Классификация фазовых переходов с учетом факторов размытия на примере кривых теплоемкости: *а*, *б* — фазовые переходы первого рода; *в* — второго рода.

Растворимые примеси дают размытие фазовых переходов вследстви двух причин. Во-первых, из-за влияния их на кинетику фазового переход (облегчения образования зародышей разупорядоченной фазы); во-вторых из-за статистически неравномерного распределения молекул примесе и вследствие этого различия термодинамических состояний в различны частях системы. Нерастворимые примеси (мельчайшие твердые частицы влияют главным образом на кинетику образования зародышей при кри сталлизации.

Растворимые примеси влияют на кинетику переходов в любых систе мах, нерастворимые — в отдельных случаях (кристаллизация, конденса ция и др.), когда частицы примесей могут явиться центрами образовани зародышей новой фазы (если они по своей структуре близки к этой фазе

Если частицы нерастворимых примесей имеют те же или большие ра меры, чем структурные кванты [20, 21], то центрами образования ново фазы являются они, а спонтанное возникновение центров образовани новой фазы отходит на второй план, так как этот процесс связан с преод лением более значительных энергетических барьеров. Механизм фазовы флуктуаций в случае готовых центров новой фазы состоит в росте и умен шении зародышей путем присоединения и удаления с поверхности раздел частиц, пока не будут достигнуты в отдельных случаях размеры зародыше соответствующие термодинамически устойчивым образованиям, т. е. ра мерам больше критического зародыша [4].

Отметим, что далее рассматриваются лишь малые растворимые в твер дом состоянии примеси; наличие малых примесей позволяет техническ чистые материалы относить к однокомпонентным системам.

Так как малые примеси сильно влияют на фазовые флуктуации, т размытие точки перехода определяется совместным влиянием примесе и фазовых флуктуаций.

Случаи фазовых переходов первого рода без процессов разупорядоче ния, но с наличием фазовых флуктуаций и малых примесей соответствую

не (на рис. 4, *а*). Эти фазовые переходы характеризуются для хорошо цєнных веществ острым и высоким максимумом и областями пере-а, соответствующими величинам порядка 0,01—0,1° [23]. В качестве мера на рис. 5 по данным [24] приведена кривая теплоемкости техни-и чистого кадмия в области плавления. По данным Клингардта [25] ход α-железа в γ-железо при 908° также дает кривую с максимумом.

В случае фазового перехода первого рода с процессом разупорядочения яние факторов размытия приводит вместо схемы рис. 1, *б* к схеме 4, *б*. В этом случае имеет место ти-ая λ-кривая.

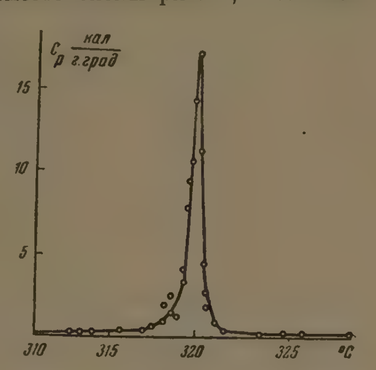
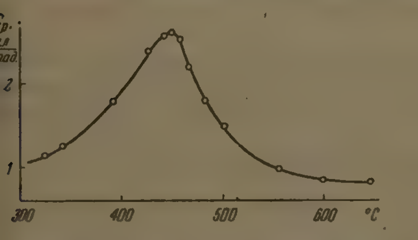


Рис. 5. Теплоемкость кадмия по данным [24]

В случае сложных систем фазовый ход первого рода часто характе-уется λ-кривыми и тогда, когда цессы разупорядочения не являют-основными. Например, λ-кривые теп-кости наблюдаются при кристал-ации типа выделения в бинарных ктических сплавах [26]; при плав-ии кристаллических полимеров (по-тилен [27]) и других случаях.

В частности, в высокомолекуляр-соединениях (полимерах) размы-процесса кристаллизации и плав-ия может быть объяснено внутрен-и напряжениями [28—30]. Внут-ние напряжения (2 и 3 рода), авномерно распределенные по объему поликристаллического высоко-изкомолекулярного материала, способствуют размытию переходов. тому при плавлении кристаллических полимеров и поликристалличе-х образцов металлов этот фактор размытия следует учитывать наряду с примесями и фазовыми флук-туациями.



. 6. Зависимость теплоемкости воды от ературы в закритической области по данным [50]

Вблизи и выше критической точки фазовые флуктуации во многих случаях становятся ин-тенсивными, что приводит к раз-мытию λ-кривой. Для критиче-ской точки и выше нее, т. е. для фазового перехода второго рода, схема рис. 1, *в*, в тех случаях, когда факторы размытия играют существенную роль, переходит в схему рис. 4, *в*. Последняя изображает экспериментальную ивую фазового перехода второго рода, например, при наличии уктуаций, связанных с образованием в точке перехода и вблизи нее цельных участков частично упорядоченной фазы. Примером таких пере-дов служит переход в системе жидкость — газ в закритической области с. 6) и закритические переходы в расслаивающихся растворах.

По мере удаления фазового перехода второго рода от критической точки ксимумы становятся все менее острыми за счет уменьшения величины ачка свойств [2], в частности скачка теплоемкости по формуле (3).

Из сказанного следует, что критическая точка в чистом виде экспери-нтальным путем в большинстве случаев не может быть обнаружена, об-руживается лишь критическая область.

Примером случая фазового перехода второго рода, описываемого кривой, является переход из сверхпроводящего в нормальное состояние еталлах при низких температурах в отсутствие магнитного поля (рис. 7).

Однако этот случай является скорее исключением, а не правилом. Бол шинство так называемых λ-кривых относятся к схеме рис. 4, *б*, т. е. к фаз вым переходам первого рода, близким, вследствие развитых процесс разупорядочения, к фазовым переходам второго рода.

Тепловые колебания в твердых телах и процессы разупорядочения соо ветствуют дюлонговой и конфигурационной теплоемкостям, фазов

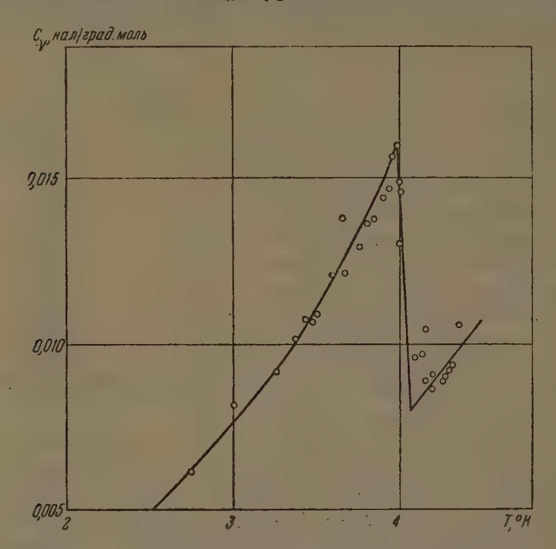


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости тантала по данным [51] как пример перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное в отсутствие магнитного поля

флуктуации, примеси и другие факторы размытия являются причиной ан малии теплоемкости вблизи фазового перехода первого рода. Эти явлени приводят к классификации, отличной от схемы, приведенной на рис.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Переход металлов из сверхпроводящего с стояния в нормальное.

Известно [31], что возникновение сверхпроводимости связано лишь с изменение состояния электронов в металле. По мере понижения температуры происходит перех электронов из нормального в сверхпроводящее состояние, при этом величина свер проводящего тока определяется запасом сверхпроводящих электронов. Факторы ра мытия, по-видимому, в этом процессе не играют существенной роли. Поэтому обр тимся к схеме на рис. 1. Характер перехода зависит от внешних условий. В отсутс вие внешнего магнитного поля имеет место скачок теплоемкости (схема рис. 1,*в*), а присутствии магнитного поля выделяется скрытая теплота перехода (схема рис. 1,*б*)

Диаграмма состояния системы проводник — сверхпроводник, прив денная на рис. 8, отличается от схемы, изображенной на рис. 2, описыва щей фазовые переходы в системе жидкость — газ и в расслаивающих растворах. Эта диаграмма является иллюстрацией того, что при изменени внешних условий (напряженности магнитного поля) можно перейти фазового перехода первого рода к фазовому переходу второго рода, ч подчеркивалось в работе [3]. В отсутствие поля имеет место фазовый пер ход второго рода, но при достаточно большом магнитном поле этот перех сопровождается выделением скрытой теплоты и является фазовым пер ходом первого рода с процессом разупорядочения.

Переход в жидком гелии. Это превращение из одной жид-
й модификации в другую в однокомпонентной системе состоит в пере-
це атомов гелия из нормального состояния в сверхтекучее. Если в пре-
дущем примере переход из сверхпроводящего в нормальное состояние
оисходит в чистом виде, без фазовых флуктуаций и других факторов
змытия (электроны переходят в сверхпроводящее состояние по одному),
у жидкого гелия, по-видимому, развиты фазовые флуктуации, так как
же температуры перехода [31] в гелии II имеются зародыши номраль-
й фазы. Поэтому возможно, что фа-
ые флуктуации в жидком ге-
и приводят к размытию точки пере-
да и, следовательно, к λ-кривой, ана-
гичной схеме на рис. 4, *б*.

Из диаграммы состояния гелия сле-
ет, что кривая равновесия перехо-
гелия I в гелий II с двух сторон
раничена тройными точками. На
й кривой нет критической точки, а
едовательно, и фазового перехода
орого рода. Следовательно, переход
жидком гелии есть фазовый переход
вого рода с процессом разупорядоч-
я (обычно принято считать его фазо-
м переходом второго рода)*.

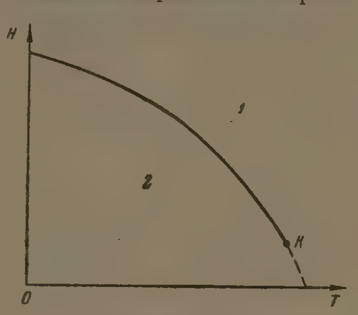


Рис. 8. Диаграмма состояний системы проводник — сверхпроводник в координатах напряженность магнитного поля — температура (схема): *1*—нормальная фаза; *2*—сверхпроводящая фаза; *k* — критическая точка

Кристаллизация и пе-
ориентация полиме-
в при растяжении [30,
—35]. При растяжении кристалли-
ких полимеров различаются два случая: переход от неориентированного
икристаллического состояния к ориентированному и от поперечно-
иентированного к продольноориентированному кристаллическому со-
янию.

В качестве примера рассмотрим растяжение полиамида, при котором
оисходит переориентация молекул в результате рекристаллизации.
А. Каргин и Т. И. Соголова наблюдали [33], что при некоторой крити-
кой нагрузке поперечноориентированная фаза скачком переходит в про-
ьноориентированную. Переход начинается в каком-либо одном месте
азца, где скачком меняется сечение (образуется шейка). При дальней-
м растяжении сила не меняется, а шейка растет за счет толстых частей
азца до тех пор, пока весь образец не перейдет в нее. Дальнейшее рас-
жение связано с увеличением силы. Таким образом поперечноориенти-
анная фаза характеризуется одной, а продольноориентированная —
гой длиной образца. В отличие от полиморфных превращений, где
ет место скачок объема, здесь имеет место скачок длины, и фазы ха-
теризуются разными длинами. Этот случай относится к фазовому пере-
у первого рода от одной к другой упорядоченной фазе**.

В отсутствие растягивающей нагрузки (т. е. внешнего механического
я) такие фазы не различимы, их можно совместить простым поворотом
азца, в присутствии же механического поля они энергетически различны.
Кривая равновесия F, T (рис. 9) отлична от диаграммы состояний p,
рис. 2) и заканчивается точкой плавления $T_{пл}$. Диаграмма состояния

* К этому же выводу пришел иным путем М. П. Мохнаткин [32].

* Следует отметить, что образование шейки при растяжении полимеров и вытяжка
аблюдаются и без фазового перехода, например при холодной вытяжке аморфных
имеров. Процесс холодной вытяжки связан с переходом через предел вынужденной
тичности [29, 36], что аналогично переходу пластического материала через пре-
текучести. Сказанным мы хотим подчеркнуть, что вид кривой растяжения и
ок длины при вытяжке не являются достаточными признаками фазового перехода.

в координатах L, T (рис. 10) отлична от диаграммы V, T системы газ жидкость (рис. 3, $x = V$). На рис. 10 кривые, отделяющие однофазны области от двухфазной, кончаются не критической точкой, а линией пр кращения, где происходит плавление вещества. Подобные диаграмм по-видимому, характерны для переходов от упорядоченной к неупоряд ченной фазе.

При растяжении аморфных кристаллизующихся полимеров [35] име место переход от неориентированного аморфного состояния к ориент

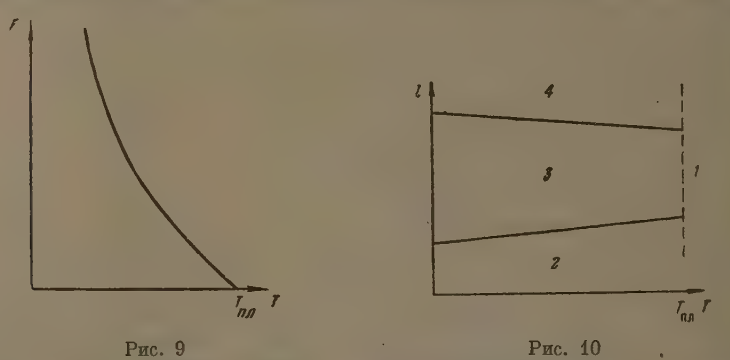


Рис. 9 Рис. 10

Рис. 9. Кривая равновесия переходов в кристаллических полимерах в координата растягивающая сила — температура

Рис. 10. Диаграмма состояний для различно ориентированных кристаллическ фаз полимера (в координатах длина образца—температура). *1* — жидкая фаза; *2* поперечноориентированная фаза; *3* — двухфазная область; *4* — продольноориент рованная фаза

рованно кристаллическому (цепи в кристаллах ориентированы вдол растяжения). Растяжение происходит без образования шейки. Диаграмм состояния в координатах F, T и L, T_0 изображены на рис. 11 и 1 из которых следует наличие критической точки и фазового перехода вт рого рода, при высоких температурах, экспериментально прямым пут еще не обнаруженных.

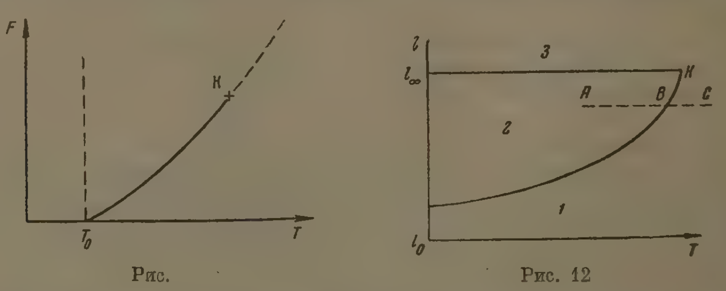


Рис. Рис. 12

Рис. 11. Диаграмма состояний аморфных кристаллизующихся каучуков при растя нии в координатах F, T, T_0 —температура кристаллизации в недеформированном сост нии при $F = 0$

Рис. 12. Диаграмма состояний кристаллизующихся каучуков при растяжении по д ным [35]; l_0— длина образца в недеформированном состоянии; l — длина растянут образца; l_∞ — длина образца в предельно ориентированном состоянии; k — крити ская точка: *1* — аморфная фаза; *2* — двухфазная область; *3*— кристаллическая ф

Переходы в твердых сплавах весьма мног образны. Переход сверхструктуры в структуру у β-латуни при 464° (сплав Zn — Cu типа замещения) пока без достаточных оснований сч тается фазовым переходом второго рода. Из рассмотрения кривой теплое кости по Мозеру [37] следует, что она сходна со схемой рис. 4, *б*, изобража

й зависимость теплоемкости от температуры для фазового перехода вого рода с процессом разупорядочения. Наличие пика на кривой теплоости и отсутствие четкого скачка теплоемкости указывают на то, что —фазовый переход первого рода, близкий к критической точке. Поэтоон происходит с малой скрытой теплотой. Подъем кривой теплоемкости стороны высоких температур (скачка нет) хорошо описывается теорией овых флуктуаций [4] при значении структурного кванта в 2000 атомов, близко к величине квантов плавления металлов и других веществ. астоящее время, однако, еще нет достаточных фактов, чтобы можно было лать определенный вывод относительно рода перехода в β-латуни. Все же стно заметить, что у некоторых сегнетоэлектриков со сходной кривой лоемкости переход в разупорядоченное состояние является фазовым еходом первого рода, близким к фазовому переходу второго рода [38].

СТЕКЛОВАНИЕ

Характерным примером того, что по виду кривых изменения свойств, физического анализа, нельзя судить о наличии того или иного рода фаого перехода, может служить переход из жидкого в стеклообразное соние.

В работах [39,40] переход из жидкого в стеклообразное состояние относится к фаму переходу второго рода из-за наличия скачка свойств в области перехода, что о, например, из температурных зависимостей теплоемкости силикатного ла [41] и каучука [42] (рис. 13).

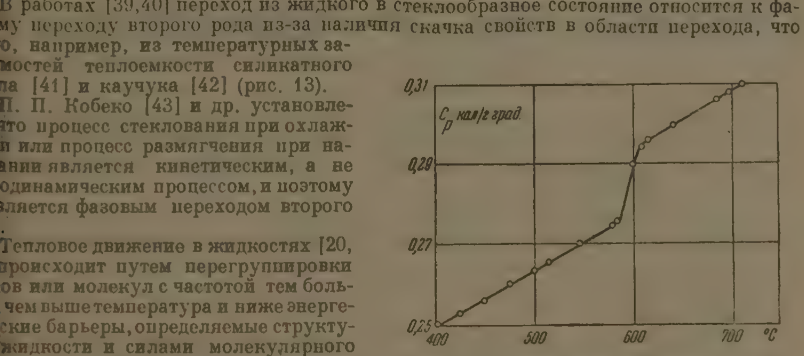


Рис. 13. Температурная зависимость теплоемкости силикатного стекла по данным [41]

П. П. Кобеко [43] и др. установлето процесс стеклования при охлажи или процесс размягчения при нагании является кинетическим, а не одинамическим процессом, и поэтому зляется фазовым переходом второго .

Тепловое движение в жидкостях [20, происходит путем перегруппировки ов или молекул с частотой тем больчем выше температура и ниже энергеские барьеры, определяемые структужидкости и силами молекулярного модействия. С понижением темпеpы частота перегруппировок уменьтся, вследствие уменьшения кинетиой энергии частиц и возрастания вности их упаковок при изменении овесной структуры. При температуре стеклования частота перегрупировок станоя столь малой, что при дальнейшем охлаждении перегруппировки частиц практии не происходят, и жидкость или аморфный полимер переходит в состояние с фиксинной структурой*.

Таким образом с понижением температуры происходит «замораживание» равновесструктуры, а не переход к другой качественно отличной структуре, как это имеет в фазовом переходе.

В стеклообразном состоянии, как и в кристалле, теплоемкость определтся колебательными степенями свободы. Из сопоставления теплоемкой кристаллического и стеклообразного глицерина [45] следует, что обе лоемкости практически одинаковы. Объясняется это тем, что в стеклах изменении температуры структура, как и в случае кристаллических не изменяется.

При температуре размягчения перегруппировки частиц уже происходят статочной скоростью, в результате чего при нагревании происходит еход от фиксированной к изменяющейся равновесной структуре, т. е. еход от стекла к жидкости. Выше температуры размягчения при нагре-

* Как отмечалось [44], имеется несколько процессов стеклования (структурное, вическое и т. д.). Здесь рассматривается структурное стеклование.

вании затрачивается дополнительная теплота на изменение равновесн структуры. Последняя характеризуется при высоких температурах мен плотной упаковкой частиц, а следовательно, более высокой потенциальн энергией. Отсюда следует, что теплоемкость системы в жидком состоян должна быть больше, чем в стеклообразном, т. е. должен наблюдаться ск чок теплоемкости.

Форма кривой теплоемкости при стекловании авизсит от режима тепл вого воздействия. Увеличивая скорость нагревания, можно получить вмес скачка пик теплоемкости [46]. Чем больше скорость нагревания, тем остр максимум теплоемкости. Таким образом форма кривой теплоемкос при переходе от стеклообразного к жидкому состоянию зависит от скор сти нагрева.

При температуре стеклования или размягчения стеклообразное и жидк состояния тождественны и различаются лишь при удалении по обе сторон от точки перехода, что обнаруживается по изменению свойств с темпер турой. Эта формулировка совпадает с аналогичной для фазового перехо второго рода, что, однако, не является основанием для отождествления е с процессами стеклования, так как экспериментальные факты показыва их принципиальное отличие.

Кинетическая природа стеклования приводит к зависимости темпер туры стеклования от скорости нагревания или охлаждения [47—49]. Ув личение скорости охлаждения (или нагревания) смещает переход в сторон высоких температур, а уменьшение — в сторону низких температур. Ф зовые переходы этим свойством не обладают, так как они определяют условиями термодинамического равновесия и, следовательно, при умен шении скорости нагревания не снижаются по температурной шкале. Кр ме того, заметим, что при увеличении скорости охлаждения температу стеклования смещается вверх, а не вниз, как это имеет место для кристалл зации при переохлаждении.

Так как теплоемкость жидкости выше, чем стекла, то теплоемкость п нагревании изменяется от меньшего значения к большему. Это может сл жить критерием различия фазовых переходов и процессов стеклования так как при фазовых переходах второго рода скачок теплоемкости имее обратный знак.

Отличие фазовых переходов второго рода и стеклования состоит в то что низкотемпературное состояние при этих переходах характеризуетс меняющейся структурой (вследствие упорядочения), тогда как низкоте пературное аморфное состояние (стекло) характеризуется неизменяющейс структурой.

Наличие скачка теплоемкости в области стеклования позволяет чис формально применять уравнение Эренфеста, что не дает каких-либо осн ваний к отождествлению этих физически различных процессов.

Следует отметить также, что при стекловании ни при каких условия не наблюдались поверхности раздела фаз жидкой и «стеклообразной Таким образом стеклообразное состояние является термодинамическ неравновесным, а отождествление процессов стеклования с фазовым переходами основано на чисто формальной аналогии.

ВЫВОДЫ

1. В развитие существующих представлений о фазах и фазовых пер ходах предложена классификация фазовых переходов с учетом молекуля ных процессов разупорядочения и факторов размытия. Показано, ч экспериментально наблюдаемые λ-кривые характерны также для фазов переходов первого рода с процессами разупорядочения при наличии факт ров размытия, а не только для фазовых переходов второго рода, как пр нято считать. С другой стороны, многие фазовые переходы второго ро не характеризуются λ-кривой, что связано с влиянием факторов размыти

2. Определение природы превращения и вида фазовых переходов только кривым изменения свойств во многих случаях затруднительно. Необходимо изучение кинетики процесса и привлечение структурных методов следования. На примере стеклования, являющегося кинетическим, а не рмодинамическим процессом, показано, что общепринятые признаки изовых переходов первого и второго родов (максимумы и скачки свойств) являются достаточными.

Московский педагогический институт им. В. П. Потемкина

Поступила 12. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. P. Erenfest, Proc. Kön. Akad. Amsterdam, 36, 147, 1933.
. Д. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1951.
. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947; 25, 121, 362, 1951; 26, 1337, 1952.
. Г. М. Бартенев, Диссертация МХТИ им. Менделеева, 1946; Журн. физ. химии, 23, 1357, 1949.
. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 1955; Изв. Сектора физ.-хим. анализов 1, 26, 1949.
. E. F. Lape, Phys. Rev., 69, 652, 1946.
. J. Jaffray, Ann. d. Phys., N.1, 1948.
. J. E. Mayer, a. S. F. Streeter, Journ. Chem. Phys., 7, 1018, 1939.
. A. Eucken, Phys. Zs., 35, 708, 1934.
. В. К. Семенченко, Сборник, Применение ультраакустики к исследованию вещества, Изд-во МОПИ, вып. 3, 1956.
.. С. Э. Фриш и А. В. Тиморева, Курс физики, ГИТТЛ, т. 1, 1954.
2. Н. В. Кашин, Курс физики, Учпедгиз, 1948.
3. Н. Д. Папалекси (ред.), Курс физики, Гостехиздат, 1948.
4. P. D. Spangler, Phys. Rev., 46, 698, 1934.
5. C. A. Benz a. G. W. Stuart, Phys. Rev., 46, 703, 1934.
6. F. Simon u. Puhemann, Edwards, Zs. phys. Chem., 6, 62, 1930; 2, 340, 1930.
7. F. Simon u. Bridgmen, Zs. phys. Chem., 8, 255, 1930.
8. П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, § 49, ГИТТЛ, 1948.
9. E. Brody, Journ. Chem. Phys., 7, 972, 1939.
0. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
21. Г. М. Бартенев, ЖЭТФ, 20, 218, 1950; Журн. физ. химии, 22, 587, 1948; 24, 1016, 1950.
22. В. И. Данилов и В. Е. Неймарк, ЖЭТФ 10, 922, 1940.
23. В. Н. Кострюков и П. Г. Стрелков, Журн. физ. химии, 28, 1825, 1954.
24. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и С. А. Жванко, Вестн. МГУ, № 3, 1952.
25. H. Klinkhard, Ann. d. Phys., 84, 167, 1927.
26. Г. М. Бартенев, Уч. зап. МГУ, Физика, 5, 126, 1949.
27. M. Dole, W. P. Hettinger, N. R. Larson, J. A. Nethington, Trans. Farad. Soc., 41, 56, 1946.
28. Е. Е. Лысенко, Журн. техн. физики, 10, 1151, 1651, 1940.
29. А. П. Александров, Труды 1-й и 2-й конференции по высокомолекулярным соединениям, 1945.
30. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 785, 1955.
31. В. Л. Гинзбург, Сверхпроводимость, Изд-во АН СССР, 1946.
32. М. П. Мохнаткин, Журн. физ. химии, 30, 1413, 1889, 1956.
33. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 88, 867, 1953; Журн. физ. хрмии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
34. A. J. Wildschut, Journ. Ann. Physics, 17, 51, 1946.
35. Г. М. Бартенев и Л. А. Вишницкая, Журн. техн. физики, 22, 426, 1952.
36. Ю. С. Лазуркин и Р. Л. Фогельсон, Журн. техн. физики, 21, 267, 1951.
37. H. Moser, Phys. Zs., 37, 737, 1936.
38. В. Л. Гинзбург, Усп. химии, 38, 490, 1949.
39. Р. Бойер и Р. Спенсер, Сборник, Химия больших молекул, № 2, стр. 3, 1948.
40. N. Bekkedahl a. H. Matheson, Journ. Res. Bureau Stand., 15, 503, 1935.
41. О. К. Ботвинкин и А. С. Смирнов, Новейшие работы по физической химии стекла, Гизлегпром, 1936.
42. G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, G. J. King, Journ. Res., 50, 357, 1953.
43. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952; Сборник, Строение стекла, Изд-во АН СССР, 1955.

44. Г. М. Бартенев, ДАН, 110, 805, 1956.
45. G. E. Gibson a. W. F. Giague, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 93, 1923.
46. С. Н. Журков и Б. Я. Левин, Юбилейный сб. к 70-летию А. Ф. Иоф Изд-во АН СССР, 1950.
47. Г. М. Бартенев, ДАН, 76, 227, 1951; Сборник, Строение стекла, Изд-во А СССР, 1955.
48. Г. М. Бартенев и И. А. Лукьянов, Журн. физ. химии, 29, 1486, 19
49. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН. 103, 795, 1955.
50. А. Е. Шейндлин, Теплоэнергетика, № 1, 1954.
51. W. H. Keesom, Physica, 8, 273, 1941.

PHASE TRANSITIONS AND THEIR CLASSIFICATION

***G. M. Bartenev* and *A. A. Remizova* (Moscow)**

Summary

In development of existing conceptions of phases and phase transitions a classific tion of the latter has been proposed with account made of molecular disordering process and of factors of diffuseness. The experimentally observed λ-curves have been shown to characteristic not only for phase transitions of the second order, as was generally accepte but also for phase transitions of the first order with processes of disordering in the pr sence of factors of diffuseness. On the other hand many second-order phase transitions a not characterized by λ-curves, which are connected with the influence of the factors diffuseness.

Determination of the nature of the transformations and the type of transition only fro the curves describing property changes is difficult in many cases. A study of the kin tics of the process may be required and the utilization of structural methods of investig tion. As exemplified by vitrification, which is a kinetic and not thermodynamic proces it has been demonstrated that the commonly accepted characteristics of phase transitio of the first and second order (maxima and breaks in the properties) are insufficient.

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

I. ВЗРЫВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА В СМЕСЯХ С КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ОЗОНОМ

. И. Кобозев, В. П. Лебедев, Б. В. Страхов и Г. И. Зыкова

Взрывному окислению азота в смесях азот + кислород + горючее (H_2, CH_4, и др.) посвящено значительное число работ, обзор которых дан в монографии Я. Б. льдовича, П.С. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [1], изучавших зависимость хода окиси азота от состава смеси, начальной температуры и других условий опыта.
Однако во всех исследованиях этого рода взрывное взаимодействие азота с кислоро-м не носило непосредственно характера, так как в смесь всегда, по необходимости, одился третий компонент — горючее (метан, водород, окись углерода), за счет ергии сгорания которого и создавались термические и прочие условия для реакции зта с оставшимся кислородом.

Применение в качестве донора энергии, вместо кислорода с горючим, онцентрированного озона, который может рассматриваться как «взрыв-атый кислород», составляет основной замысел настоящего исследования последующих работ в этой области. Это позволяет полностью исключить з системы горючее и осуществить взрывное окисление азота в наиболее истых условиях по реакции:

$$N_2 + nO_3 \to 2NO + \left(\frac{3}{2}n - 1\right)O_2.$$

Большая энергия разложения озона

$$O_3 \to \frac{3}{2}O_2 + 34\,100 \text{ кал}$$

беспечивает значительную температуру взрыва (около 3000° С) в случае остаточно концентрированных озоно-азотных смесей при не слишком алых давлениях.

Кроме того, весьма легко идет термический распад молекулы озона молекулу и атом кислорода

$$O_3 \to O_2 + O - 25\,000 \text{ кал},$$

то способно создать при взрыве озона высокую концентрацию атомарного ислорода, значительно превышающую его равновесную концентрацию ри температуре взрыва. Например, в условиях сопряженного изотерми-еского разложения озона, т. е. при энергетической компенсации первых вух процессов:

$$O_3 \begin{cases} \nearrow \frac{5}{4}O_2 + 14\,500 \text{ кал} \\ \searrow \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}O - 14\,500 \text{ кал} \end{cases}$$

оличество образовавшегося атомарного кислорода может достигнуть) мол. % даже при обычных температурах.

Таким образом при взрывном окислении азота концентрированным зоном значительную, если не основную, роль должно играть окисление томарным кислородом

$$N_2 + 2O \rightleftarrows 2NO + 93\,000 \text{ кал},$$

которое будет, конечно, осуществляться через более элементарные пр межуточные стадии.

Очевидно, и термодинамика, и кинетика последнего процесса буд существенно отличаться от окисления азота молекулярным кислородо Здесь можно ожидать значительно больших равновесных выходов оки азота, фактическое получение которых, однако, будет связано со ск ростью замораживания равновесия

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2.$$

Таким образом осуществление взрывного взаимодействия азота с ко центрированным озоном открывает ряд новых возможностей для терми ческого окисления азота, которые мы предполагаем систематически иссл довать.

Настоящая статья устанавливает самый факт окисления азота пр взрыве смеси концентрированного озона с азотом и намечает тип зависи мости этого процесса от давления и состава взрывной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились при низких давлениях (до 150 *мм* рт. ст.) в цельно стеклянной аппаратуре. На рис. 1 показана принципиальная схема установки дл взрывного окисления. Через кран *1*, смазанный неорганической смазкой, система з полнялась 100%-ным газообразным озоном, который был синтезирован из кислород тщательно очищенного от воды, углекислого газа, водорода и возможных следов к ких-либо органических примесей. Через краны *6* и *3* озоном заполнялась взрывная п

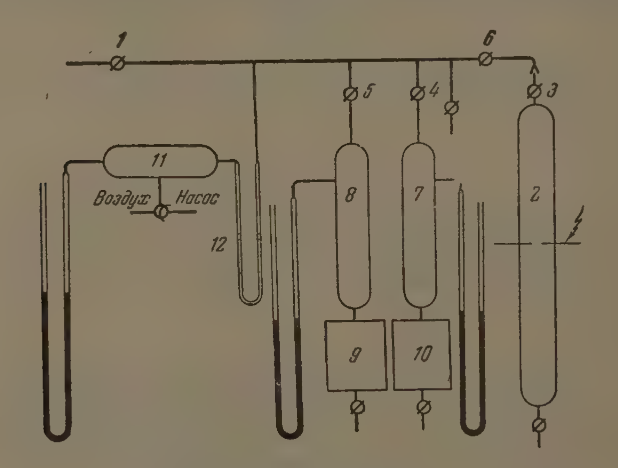


Рис. 1. Принципиальная схема установки для взрывного окисления азота

петка *2* и перед началом опыта, путем подрыва, производилась проверка концентраци озона. Пипетки *7* и *8* заполнялись соответственно азотом и кислородом, предварител но очищенными и осушенными в системах *9* и *10*. Измерение давления смесей, содерж щих озон, производилось ртутным манометром, соединенным с системой через компенс ционный баллон *11* и сернокислотный манометр *12*, служивший нуль-инструменто Взрывная пипетка *2* была изготовлена из стеклянной трубки диаметром 42 *мм* и дл ной 750 *мм*.

В центральной ее части были впаяны два платиновых электрода. Подрыв пригото ленной смеси призводился искрой от трансформатора Тесла. Объем пипетки *2* ра нялся 1070 *см*³.

После взрыва смеси в пипетку 2 засасывалось 60 $см^3$ 1%-ной перекиси водорода, етка взбалтывалась в течение 30 мин., после чего не вошедшая в реакцию перекись)рода и следы неразложившегося озона разлагались при кипячении. Охладившийся твор титровался едким натром по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.

Специальные опыты показали, что в условиях проведения эксперимен- конечная смесь содержит только двуокись азота, а окись азота отсут-

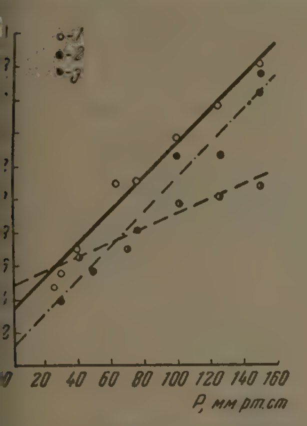


Рис. 2

Рис. 3

. 2. Зависимость выхода окиси азота от давления. *1* — 80% O_3 + 20% N_2; *2* — 70% O_3 + 30% N_2; *3* — 70% O_3 + 15% N_2 + 15% O_2

. 3. Зависимость выхода окиси азота от состава исходной смеси. *1* — 100 *мм* рт. ст. O_2); *2* — 150 *мм* рт. ст. (без O_2); *3* — 100 *мм* рт. ст. ($N_2 : O_2 = 1 : 1$); *4* — 100 *мм* рт. ст. ($N_2 : O_2 = 1 : 4$)

ствует, хотя она, по-видимому, является первичным продуктом реакции. ло в том, что при избытке кислорода тримолекулярная реакция

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

и комнатной температуре практически доходит до конца через 1—3 мин. сле взрыва.

Выход окиси азота в зависимости от давле- ия. Реакция взрывного окисления азота в смесях с озоном была изу- на в интервале от 25 до 150 *мм* рт. ст. Нижняя граница определялась рывчатостью смеси и возможностями достаточно точного анализа, верх- я граница лимитировалась устойчивостью стеклянной аппаратуры по ношению к взрыву.

На рис. 2 приведена зависимость полученных объемных процентов иси азота от давления в конечной смеси. В изученном интервале давле- й как для озонно-азотных смесей (80% O_3 и 20% N_2; 70% O_3 и 30%), так и для озонно-азото-кислородных смесей (70% O_3, 15% N_2 и 15%) выход практически линейно растет с давлением.

Максимум выхода по давлению, на существование которого для кисло- до-азотных смесей с горючими указывали М. В. Поляков с сотрудника- [2,3], в данном случае, по-видимому, находится при более высоких влениях.

Следует отметить, что смеси с 80% озона дают бóльшие выходы во всем ученном интервале давлений. Смеси, содержащие кислород, также по- зывают увеличение выхода с давлением, но рост этот происходит мед- ннее.

Зависимость выхода окиси азота от состава сходной смеси. Взрыв смесей озона с азотом был изучен в интер- ле концентраций от 53 до 85% O_3 (150 *мм* рт. ст.) и от 66 до 85% O_3

(100 *мм* рт. ст.). Нижний предел определялся подрываемостью сме опыты показали, что при меньших концентрациях озона (50 % и ни подрыв хотя и приводит к его разложению, но окислов азота практиче не образуется.

На рис. 3 приведена зависимость объемного процента окиси азота состава смеси. Кривые для озонно-азотных смесей (*1* и *2*) проходят че отчетливый максимум, лежащий около 7 озона.

Озонно-азото-кислородные смеси были и чены при давлении 100 *мм* рт. ст. с отношен азота к кислороду 1 : 1 и 1 : 4. Максимум хода смесей, содержащих кислород, замет сдвигается в сторону бо́льших концентра озона. Процентный выход для них снижает причем тем сильнее, чем больше кислорода смеси. Это видно на рис. 4, где показана зави мость объемного процента окиси азота от держания кислорода для смесей с 75% O_3 100 *мм* рт. ст.

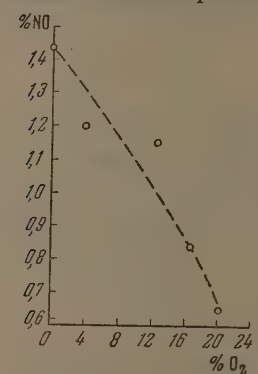


Рис. 4. Зависимость выхода окиси азота от добавки кислорода (75% O_3, 100 *мм* рт. ст.)

ВЫВОДЫ

Осуществлено взрывное окисление азота смесях с концентрированным озоном в интерва давлений от 25 до 150 *мм* рт. ст. Показано, в этом интервале наблюдается линейное возрастание выхода окиси аз с ростом давления, кривые же выхода окиси азота в зависимости от сос ва исходной смеси проходят через максимум, лежащий около 75%

При указанном составе и наивысшем из испробованных давле (150 *мм*) выход окиси азота составлял около 2%. Сравнительно небо шие добавки кислорода заметно снижают этот выход.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Камене кий, Окисление азота при горении, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
2. А. Г. Энкельбард, А. И. Генкина, М. В. Поляков, Журн. ф химии, 13, 464, 1939.
3. М. В. Поляков, Журн. физ. химии, 13, 1411, 1933.

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

III. THE EXPLOSIVE OXIDATION OF NITROGEN IN MIXTURES WITH CONCENTRATED OZO

N. I. Kobozev, V. P. Lebedev, B. V. Strakhov* and *G. I. Zykova* (*Moscow

Summary

The explosive oxidation of nitrogen in mixtures with concentrated ozone has b carried out at various pressures and compositions of the mixtures. The yield of nitro oxide in the interval 25—150 mm. Hg has been shown to increase linearly with the pr sure, whereas the yield curves with respect to the composition pass through a maxim located at about 75% O_3. The addition of oxygen to the initial mixture low the nitrogen oxide yield. The maximum content attained in the final mixture was 2

ВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ТТАПЕРЧИ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ

Б. И. Айходжаев, Т. И. Соголова и В. А. Каргин

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние степени структу-рования на механические свойства гуттаперчи, когда образование попе-ных связей осуществлялось в гуттаперче, находящейся в аморфном тоянии.

Настоящая работа посвящена изучению зависимости механических йств структурированной гуттаперчи от фазового состояния, в котором находилась при образовании поперечных связей. С этой целью вул-изация гуттаперчи осуществлялась при температурах ниже и выше пературы плавления кристаллов.

Применявшаяся гуттаперча содержала 96,8% углеводорода гутты, 2,6% смол и гих органических веществ и 0,6% золы.

Пленки из очищенной гуттаперчи получались на поверхности целлофана путем арения растворителя из раствора гуттаперчи.

Вначале процесс вулканизации осуществлялся при 143° С тонкодисперсной серой робное описание приводится в [1]). Процесс вулканизации при высоких темпера-ах осуществлялся также и в парах полухлористой серы. Для этой цели пленки, вешенные на рамках, помещались в закрытый стеклянный сосуд и прогревались 70° С в течение 30 мин. Такая продолжительность прогрева обеспечивала переход таперчи из кристаллического в аморфное состояние. Затем в стеклянный сосуд дилась полухлористая сера, в парах которой происходила вулканизация гуттаперчи.

Количество связанной серы зависело от времени воздействия паров полухлористой ı.

Следует отметить, что в описанных методах вулканизации образование простран-енных связей осуществлялось в гуттаперче, находящейся в аморфном состоянии, кольку опыты велись при повышенных температурах.

Нам удалось осуществить вулканизацию гуттаперчи при 20° С в условиях, когда зование пространственных связей предшествовало процессу кристаллизации. Для цели к 1,25%-ному раствору гуттаперчи в четыреххлористом углероде добавлялись личные количества 5,0%-ного (по объему) раствора полухлористой серы в эфире. олученных растворах содержалось 0,5; 2,0; 5,0 и 10,0 вес. % полухлористой серы по шению к гуттаперче.

В процессе получения пленок из смеси растворов происходила вулканизация гутта-ли полухлористой серой.

Поскольку вулканизация полухлористой серой происходит быстро, а процесс пленко-азования продолжается в течение 2—3 суток, можно было ожидать, что образование странственных связей в таких условиях вулканизации произойдет раньше, чем про-кристаллизации.

Были также проведены опыты при 20° С, в которых образование пространственных ей осуществлялось в гуттаперче находящейся в кристаллическом состоянии. Для о в парах или в растворе полухлористой серы осуществлялась вулканизация уже вых пленок.

При вулканизации в парах полухлористой серы пленки из гуттаперчи помещались сикатор и подвешивались над бюксом с полухлористой серой. В зависимости от должительности воздействия паров полухлористой серы изменялось количество занной серы.

При вулканизации гуттаперчи в растворе готовые пленки опускались в растворы ухлористой серы в эфире различных концентраций (0,5; 2,0 и 5,0 $см^3$ полухлористой в 100 $см^3$ раствора) на 10 мин. Количество прореагировавшей серы зависело от центрации раствора.

Определение количества связанной серы, содержащейся в образцах, осуществлялось ическим методом. Данные по определению количества общей и связанной серы ведены в табл. 1.

Определение теплоты набухания образцов осуществлялось в адиабатическом ка[лориметре] [2]. Температура стеклования аморфной гуттаперчи определялась на дина[мо]метрических весах В. А. Каргина [3].

Методика исследования механических, сорбционных свойств и структуры опис[ана] в работе [1].

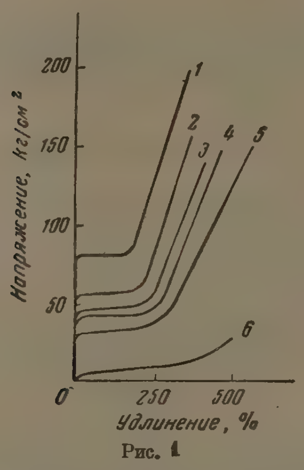


Рис. 1

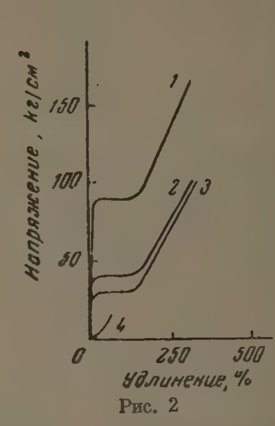


Рис. 2

Рис. 1. Влияние различного количества связанной серы на механические свой[ства] гуттаперчи, вулканизованной при 143° С тонкодисперсной серой (при 20° С). Содер[жа]ние связанной серы: *1*—исходная гуттаперча; *2*—0,5 %; *3* — 1,1%; *4*—1,6%; *5* — 2,[…] и *6* — 4,2%

Рис. 2. Влияние различного количества связанной серы на механические свой[ства] гуттаперчи, вулканизованной при 70° С в парах S_2Cl_2 (при 20° С). Содержание связан[ной] серы: *1* — исходная гуттаперча; *2* — 1,4%; *3* — 2,0% и *4* — 4,0%

Зависимость механических свойств гутт[а]перчи, вулканизованной в аморфном состояни[и] от степени структурирова[ния]. Вначале было исследовано измене[ние] механических свойств гуттаперчи, вулка[ни]зованной в аморфном состоянии, в зависи[мо]сти от степени структурирования.

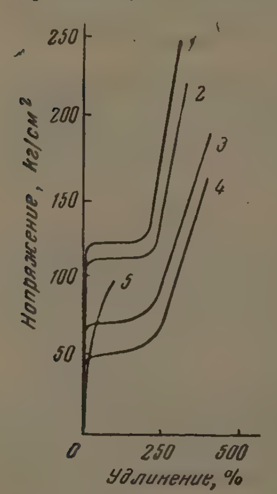


Рис. 3

На рис. 1—3 и табл. 2 видно, что вул[ка]низация гуттаперчи, находящейся в амор[ф]ном состоянии, независимо от условий в[ул]канизации, приводит к изменению меха[ни]ческих свойств, а именно по мере увели[че]ния содержания связанной серы уменьшают[ся] значения прочности и напряжения рекр[и]сталлизации. Также изменяется форма к[ри]вой растяжения, снижается высота площад[ки], постепенно исчезает резкая граница пере[хо]да от второго к третьему участку. При содержании ~ 4,0% связанной се[ры] деформация гуттаперчи происходит без образований шейки.

Рис. 3. Влияние различного количества связан[ной] серы на механические свойства гуттаперчи, в[ул]канизованной при 20° С в растворенном сост[оя]нии раствором S_2Cl_2 (при 20° С). Содержание свя[зан]ной серы: *1*— исходная гуттаперча; *2* — 0,2%; [*3* —] 1,1%; *4* — 2,9% и *5* —4,0%

Как было предположено раньше [1], такое изменение механических ойств гуттаперчи при структурировании связано с тем, что возникнове- поперечных связей приводит к уменьшению регулярности в располо- нии цепей, к ограничению условий проявления их гибкости и таким разом препятствует образованию кристаллов.

Таблица 1

держание общей, свободной и связанной серы в гуттаперче, вулканизованной в различных условиях

Условия вулканизации	Время вулканизации	Общая сера, %	Свободная сера, %	Связанная сера, %	Примечание
ькодисперсной серой ри 143° С	120 мин	2,0	1,5	0,5	
	120 »	5,0	3,9	1,1	
	120 »	10,0	8,4	1,6	
	120 »	15,0	12,1	2,9	
	120 »	20,0	15,8	4,2	
парах S_2Cl_2 при 70° С	5 мин.	1,7	0,3	1,4	
	20 »	2,2	0,2	2,0	
	25 »	4,2	0,2	4,0	
) *мл* 1,25 % (по объ- му) раствор гуттапер- и в CCl_4 был смешан раствором S_2Cl_2 в эфире при 20° С					Количество 5% раствора S_2Cl_2 в эфире, *мл*
		0,2	0,0	0,2	0,3
		1,1	0,0	1,1	1,2
		3,0	0,1	2,9	3,0
		5,8	1,8	4,0	6,0
парах S_2Cl_2 при 20° С	5 мин.	0,2	0,0	0,2	
	20 »	1,2	0,2	1,0	
	120 »	—	—	2,7	
	5 час.	5,0	1,5	3,5	
	36 час.	8,6	3,0	5,6	
ленка гуттаперчи (1 *г*) погружалась в 100 *мл* раствора S_2Cl_2 в эфи- ре, при 20° С					Концентрация S_2Cl_2 в эфире, объемн. %
	10 мин.	0,6	0,1	0,5	0,5
	10 »	2,4	0,1	2,3	2,0
	10 »	6,0	1,8	4,2	5,0

Изменение механических свойств гуттаперчи, вулканизованной в аморф- ом состоянии, зависит от условий вулканизации (табл. 2).

Если сравнить значение прочности и напряжения рекристаллизации ля образцов, содержащих различное количество связанной серы, вулка- изованных при 70 и 143° С, с образцами, вулканизованными в растворен- ом состоянии гуттаперчи (при 20° С), то оказывается, что при одинаковом одержании связанной серы в последнем случае значение прочности и на- ряжения рекристаллизации всегда выше. По-видимому, при вулкани- ации гуттаперчи в растворенном состоянии пониженная температура медленное испарение растворителя при образовании пленки обеспечи- ают более благоприятные условия для образования кристаллов*.

Рентгеноструктурные исследования также показали, что гуттаперча, улканизованная в растворенном состоянии, содержащая 4,0% связанной еры, еще сохраняет кристаллическую структуру, в то время как гутта-

* Следует заметить, что различия в свойствах исходной гуттаперчи (кривая *1*, ис. 1—5) определяются условиями приготовления пленок.

Таблица 2

Зависимость механических свойств гуттаперчи от условий вулканизации и степе… структурирования

(Измерения проводились при 20° С)

Фазовое состояние при процессе вулканизации	Условия вулканизации	Связанная сера, %	Фазовое состояние после вулканизации при 20°С	Прочность на начальное сечение в $кг/см^2$	Напряжение рекристаллизации в $кг/см^2$	Удлинение в %
Аморфное состояние	143° С тонкодисперсной серой	1,1	Крист.	140	45	400
		1,6	»	150	40	450
		2,9	»	150	30	550
		4,2	Аморфн.	25	—	500
Аморфное состояние	70° С в парах S_2Cl_2	2,0	Крист.	100	30	320
		4,0	Аморфн.	20	—	60
В растворенном состоянии	20° С в смеси растворов гуттаперчи и S_2Cl_2	1,1	Крист.	190	70	400
		2,9	»	160	50	400
		4,0	»	100	—	80
Кристаллическое состояние	20° С в парах S_2Cl_2	1,0	Крист.	220	140	250
		2,7	»	180	—	30
		5,6	»	180	—	20
Кристаллическое состояние	20° С в растворе S_2Cl_2	2,3	Крист.	210	—	30
Кристаллическое состояние	20° С в парах S_2Cl_2 и прогрев при 70° С	1,0	Крист.	130	60	300
		5,6	»	100	—	20

перча, вулканизованная при 70 и 143° С, содержащая соответственно 4… и 4,2% связанной серы, была аморфной.

При исследовании теплот набухания выяснилось, что образц… гуттаперчи, вулканизованной при 20 °С, набухают с поглощение… тепла, а образцы, вулканизованные при 70°С в парах S_2Cl_2, набухаю…

Таблица 3

Теплоты набухания гуттаперчи в *м*-ксилоле при 20°С

Характеристика образцов	Содержание связанной серы, %	Теплота набухания, *кал/г*
Гуттаперча, вулканизованная при 143° С тонкодисперсной серой	4,2	— 0,7
Гуттаперча, вулканизованная в парах S_2Cl_2 при 70° С	4,0	+ 0,1
Гуттаперча, вулканизованная в растворенном состоянии раствором S_2Cl_2 при 20° С	4,0	— 3,85
Гуттаперча, вулканизованная при 20°С в парах S_2Cl_2	5,6	—12,45

с незначительным тепловым эффектом. Эти экспериментальные данн… (табл. 3) находятся в соответствии с данными, полученными при исследо… вании структурных и механических свойств гуттаперчи.

При исследовании механических свойств обнаружилось некоторое от… личие в деформируемости гуттаперчи, вулканизованной полухлористо… серой (при 70° С) и тонкодисперсной серой (при 143° С). Так, например…

чение удлинений образцов, содержащих 2—3 % связанной серы, вулизованной полухлористой серой (70° C), равны 300—400%, а у образ-, вулканизованных тонкодисперсной серой (143° C), 450—550%. Наиее резкое отличие в деформируемости наблюдалось в аморфной гуттаче, содержащей ~4,0% связанной серы (в этом случае удлинения равны тветственно 60 и 500%) (рис. 1—3).

Также были измерены модули упругости* аморфной гуттаперчи, вулизованной при 70 и 143° C. Выяснилось, что они равны соответственно и 20 *кг/см²*.

Поскольку в зависимости от условий вулканизации были получены разцы аморфной гуттаперчи, обладающие различными механическими йствами, интересно было выяснить, обладают ли они различными тематурами стеклования.

Из полученных экспериментальных данных выяснилось, что температу- стеклования аморфной гуттаперчи, вулканизованной при 70° C, выше, и гуттаперчи, вулканизованной при 143° C. (Соответственно 0 и —40° C.)

Отличия в физико-механических свойствах гуттаперчи, вулканизонной при 70 и 143° C, связаны, по-видимому, с тем, что по мере повышея температуры вследствие увеличение теплового движения уменьшает- упорядоченность молекулярных цепей полимеров.

Известно, что молекулы линейных полимеров построены из групп атов, связанных друг с другом в цепи. Поэтому, вследствие существования пных молекул, возникает некоторая упорядоченность расположения упп атомов. Эта упорядоченность не зависит от взаимного расположея цепных молекул и фазового состояния. Следовательно, даже полиры, находящиеся в аморфном состоянии, должны обладать определенй упорядоченностью.

Интересные данные были получены в работе [4], в которой электронофическим методом показано, что структурные картины кристаллиских полимеров — полиэтилентерефталата и политрифторхлорэтилена и температурах ниже и выше температур плавления их кристаллов ло изменяются.

Авторы показали, что возникновение значительной упорядоченности взаимном расположении цепей — параллелизация — происходит еще аморфном состоянии полимера. Следовательно, высокая упорядоченсть полимеров связана со строением самих цепных молекул и их тенденей к параллельному расположению даже без кристаллизации. Поскольупорядоченность в расположении цепных молекул полимеров и в орфном состоянии зависит от температуры, то чем выше температура лканизации, тем в большей степени разупорядочены цепные молекулы момент химического взаимодействия с серой.

Действительно, из рассмотрения полученных нами экспериментальх данных видно, что повышенная деформируемость, низкие значения дулей упругости и температура стеклования соответствуют гуттаперче, лканизованной при 143° C. Сравнительно малые деформации, более сокие значения модулей упругости и температура стеклования соотетствуют гуттаперче, вулканизованной при 70° C, т. е. при температуре, изкой к температуре плавления кристаллов. Естественно, что при 70° C пные молекулы менее разупорядочены, чем при 143° C.

Можно было предположить, что различие в свойствах двух типов орфной гуттаперчи обусловлено тем, что при вулканизации полухлостой серой образуются связи моносульфидного характера [5, 6], а при лканизации тонкодисперсной серой образуются связи полисульфидного рактера. Это предположение находится в полном согласии с данными боты [7], в которой показано, что при вулканизации каучуков серой

* Методика определения модулей упругости описана в [1].

в отсутствие ускорителей, главным образом, образуются полисульфидн связи.

Однако полученные новые экспериментальные факты свидетельству о том, что различие в свойствах аморфной гуттаперчи определяется не тол ко наличием моно- и полисульфидных связей.

Было обнаружено, что аморфная гуттаперча, вулканизованная п 143° С, не закристаллизовывалась после хранения в течение 10 месяц при 20° С, а аморфная гуттаперча, вулканизованная при 70° С, уже пос шестимесячного хранения становилась кристаллической. Такое явлен могло произойти только благодаря более упорядоченному расположени цепных молекул в процессе вулканизации гуттаперчи при 70° С.

Кроме того, следует заметить, что в проведенных нами опытах, ког вулканизация осуществлялась ниже температуры плавления кристалло наличие даже большого содержания связанной серы (4%) не приводи к аморфизации гуттаперчи. Следовательно, для аморфизации гуттапер существенно не только наличие определенного числа поперечных связе но и значительное разупорядочение цепных молекул, происходящее п высоких температурах или в присутствии растворителей.

Зависимость механических свойств гуттапер чи, вулканизованной в кристаллическом сост янии, от степени структурирования. Нами была та же исследована зависимость механических свойств гуттаперчи от степе структурирования в условиях, когда поперечные связи образовывали в гуттаперче, находящейся в кристаллическом состоянии.

Оказалось, что в этом случае введение небольшого количества свя занной серы (0,2—1,0%) уже приводит к некоторому увеличению значени напряжения рекристаллизации. При этом полностью сохранились зн чения прочности, удлинения и форма кривой растяжения, характерна для кристаллических полимеров (рис. 4, 5, табл. 2).

Значительное изменение механических свойств обнаружилось пр введении связанной серы от 2,3 до 5,6%, при этом резко уменьшилос общее удлинение при незначительном снижении прочности (рис. 4 табл. 2).

Наблюдаемое различие в свойствах гуттаперчи, вулканизованной пр 70 и 143° С, с гуттаперчей, вулканизованной при 20° С, по-видимому, свя зано с тем, что при 20° С не происходит разупорядочения цепных молеку в процессе вулканизации. Такое предположение подтверждалось и стру турными исследованиями, которые показали, что гуттаперча, вулканизо ванная при 70 и 143° С, содержащая 4,0% связанной серы, уже полность аморфизована, в то время как гуттаперча, вулканизованная при 20° С даже при введении 5,6% связанной серы, практически сохраняла криста лическую структуру.

Различие в поведении гуттаперчи, вулканизованной в различных ф зовых состояниях, наблюдается и при изучении сорбционны свойств.

Как было показано ранее, при вулканизации гуттаперчи, находящейс в аморфном состоянии, сорбционная способность ее (при 25° С) увеличи вается [1].

Исследование гуттаперчи, вулканизованной в кристаллическом состо нии, показало (рис. 6), что сорбция паров *н*-гексана снижается *. Незна чительное ухудшение сорбционной способности после вулканизации свя зано, по-видимому, в основном с обеднением конфигурационного набор из-за наличия поперечных связей в гуттаперче.

---

* Поскольку точность в измерении сорбции паров н-гексана 0,1%, а различие сорбционной способности вулканизованной гутаперчи — порядка 1,0—1,5%, то п лученные экспериментальные данные следует отнести к особенностям строения исслед ванных полимеров.

Поскольку образование пространственных связей в гуттаперче при С не приводит к заметному изменению кристаллической структуры, дставлялось существенным выяснить, будут ли изменяться механические свойства гуттаперчи, содержащей различное количество простран-

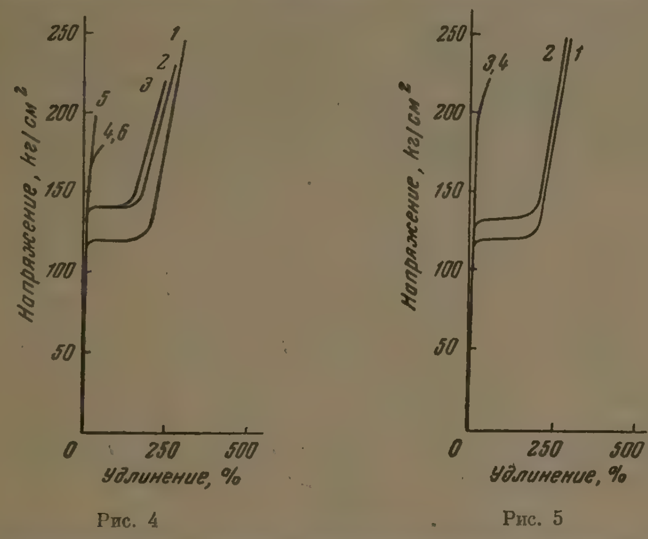


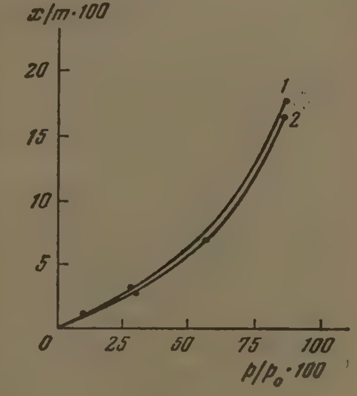
Рис. 4 Рис. 5

. 4. Влияние различного количества связанной серы на механические свойства гуттаперчи, вулканизованной при 20° С в парах S_2Cl_2(при 20°С). Содержание связанной се- *1* — исходная гуттаперча; *2* — 0,2%; *3* — 1,0%; *4* — 2,7%, *5* — 3,5% и *6* — 5,6%

. 5. Влияние различного количества связанной серы на механические свойства таперчи, вулканизованной при 20° С в растворе S_2Cl_2 в эфире (при 20° С). Содержание связанной серы: *1* — исходная гуттаперча; 2—0,5%; *3*—2,3% и 4—4,2%

енных связей, если расплавить гуттаперчу, а затем охладить. Оказлось, что после прогрева при 70° С содержание небольшого количества язанной серы 0,2% изменяет механические свойства гуттаперчи: снижаются ачения напряжения рекристаллизации прочности. Удлинение же при этом значительно возрастает (рис. 7, *б*).

Еще в большей степени обнаруживается роль пространственных свя-



. 6. Изотермы сорбции паров н-гексана гуттаперчей при 25° С: *1* — гуттаперча невулканизанная; *2* — гуттаперча, вулканизованная в рах S_2Cl_2 при 20° С, содержащая 1,0% свянной серы. x/m 100 — весовое отношение сорбированного *н*-гексана к весу полимера в процен-; p/p_0 100— относительная упругость паров *н*-гексана в процентах

й в гуттаперче, содержащей 2,7% связанной серы. Такая гуттаперча, лканизованная при 20° С, деформируется незначительно. Однако при огреве и последующем охлаждении она способна деформироваться до

200%. При этом значения напряжения рекристаллизации и прочност снижаются (рис. 7, *г*).

При большом содержании связанной серы 3,5—5,6% в гуттаперч прогрев и последующее охлаждение приводят к уменьшению прочност (рис. 7, *д*).

Контрольный опыт, проведенный на гуттаперче, не содержащей свя занной серы, показал, что прогрев при 70° С и последующее охлаждени также приводили к незначительному снижению напряжения рекристалли зации и прочности. Однако значение напряжения рекристаллизаци и прочности у гуттаперчи, не содержащей связанной серы, во всех слу чаях выше, чем у образцов, содержащих связанную серу (рис. 7, *а*).

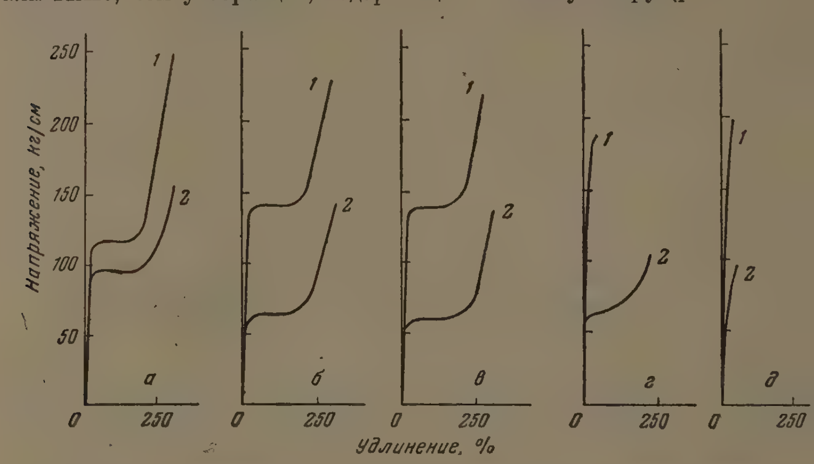


Рис. 7. Влияние различного количества связанной серы на механические свойст гуттаперчи, вулканизованной при 20° С в парах S_2Cl_2: *1*— не прогретой и *2* — прог той при 70° С. Содержание связанной серы: *а* — исходная гуттаперча; *б* — 0,2 *в* — 1,0%; *г* — 2,7%; *д* — 3,5% и 5,6% (кривые совпадают)

Если прогревать образцы гуттаперчи, не содержащей серы, нескольк раз до 70° С и охлаждать, то значение напряжения рекристаллизац практически сохраняется. Следовательно, снижение значения напря ния рекристаллизации после первого прогрева, по-видимому, обуслов но кинетикой кристаллизации.

Структурные исследования гуттаперчи, вулканизованной в кристал ческом состоянии до и после ее прогрева, показали, что после прогре образцов происходит снижение значений максимумов на микрофотомет ческих кривых (рис. 8), что связано со значительным разрушением кр таллических областей.

Такое изменение свойств образцов после прогрева можно объясни если исходить из ранее сделанного нами предположения, что при вул низации гуттаперчи при 20° С фиксируется упорядочнное расположе цепных молекул, не приводящее к заметному изменению кристаллическ структуры. Поскольку после прогрева таких образцов происходит метная аморфизация, то казалось бы, что это явление связано с увели нием содержания поперечных связей. Однако такое предположение соответствует другим данным.

Нами проводились опыты, в которых определялось количество с занной серы до и после прогрева. Оказалось, что содержание связан серы сохранялось неизменным.

Кроме того, в исходную гуттаперчу различными способами вводил свободная сера (до 5,0%), что также не привело к изменению механическ

йств гуттаперчи даже после прогрева при 70° С. Следовательно, сво-
дная сера, находящаяся в гуттаперче, при прогреве (до 70° С) практи-
ки не взаимодействует с гуттаперчей и не приводит к изменению ее
ханических свойств.

Из литературных данных [8, 9] известно, что вулканизационные свя-
являются подвижными, и при повышенных температурах эти связи
гут разрушаться в одном месте и образовываться в другом, но, посколь-
энергия такой связи достаточно высокая, то, по-видимому, миграция
язанной серы при 70° С практически не происходит. Такое предположе-
е находится в полном согласии с данными работы [10], в которой по-
зано, что миграция связанной серы в каучуках происходит при темпе-
турах выше 130° С.

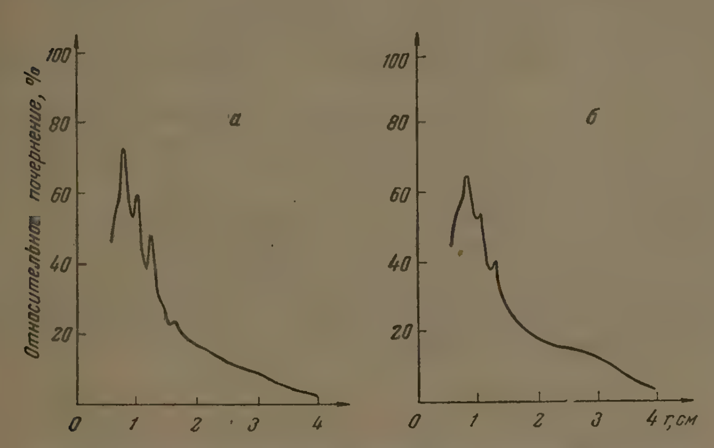


Рис. 8. Микрофотометрические кривые рентгенограмм гуттаперчи, содержащей 1,0% связанной серы: *а*—до прогрева и *б*—после прогрева
r — расстояние от центра рентгенограммы

Из изложенного с большой вероятностью следует, что прогрев гутта-
рчи, вулканизованной в кристаллическом состоянии, не приводит к за-
тному увеличению содержания поперечных связей. Изменение крис-
лличности гуттаперчи, вулканизованной при 20° С, после прогрева про-
ходит потому, что при 70° С гуттаперча переходит в аморфное состояние.
и этом происходит изменение конфигурации цепей, находящихся меж-
поперечными связями.

Таким образом в гуттаперче после прогрева и охлаждения сохраняет-
новое, менее упорядоченное расположение цепных молекул.

Интересные данные были получены с гуттаперчей, содержащей 5,6%
язанной серы. Оказалось, что после прогрева при 70° С и последующего
лаждения она еще сохраняет кристаллическую структуру. Полная же
орфизация такой гуттаперчи происходит только после прогрева при
0° С в течение 120 мин.

Таким образом исследование механических свойств гуттаперчи, струк-
рированной в различных фазовых состояниях, показало, что аморфиза-
я, приводящая к значительным изменениям механических свойств по-
мера, может происходить или при вулканизации гуттаперчи, находя-
йся в аморфном состоянии, или при вулканизации гуттаперчи, находя-
йся в кристаллическом состоянии, с последующим прогревом при тем-
ратурах выше температуры плавления кристаллов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние условий образования поперечных связей механические свойства структурированной гуттаперчи.

2. Показано, что свойства структурированной гуттаперчи существе но зависят от фазового состояния, в котором она находилась в процес образования пространственной структуры.

3. Показано, что вулканизация гуттаперчи, находящейся в аморфн состоянии (независимо от способа вулканизации), приводит к уменьшени кристалличности. При содержании связанной серы ~4,0% гуттаперча ст новится аморфной.

4. Для осуществления процесса аморфизации кристаллических пол меров существенно не только число поперечных связей, но и степень раз порядоченности цепных молекул в процессе образования пространстве ных структур.

5. На примере гуттаперчи показано, что в зависимости от степени раз порядоченности аморфизованные полимеры обладают различными сво ствами.

6. Показано, что вулканизация гуттаперчи, находящейся в кристалл ческом состоянии, не вызывает заметного уменьшения кристалличност Гуттаперча даже при содержании 5,6% связанной серы сохраняет криста лическую структуру.

7. Показано, что вулканизованная в кристаллическом состоянии гутт перча после дополнительного прогрева выше температуры ее плавлени и последующего охлаждения заметно аморфизуется.

8. Полученные данные ясно показывают зависимость комплекса свойс гуттаперчи от глубины кристаллизации и степени структурирования и по воляют понять особенности структурирования в кристаллическом пол мере.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, В. А. Каргин, Журн. фи химии, 31, 2340, 1957.
2. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Колл. журн., 18, 44, 1956.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
4. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Кристаллографи вып. 5, 619, 1957.
5. J. Glasser, J. H. Schulman, Journ. Pol. Sci., 14, 169, 225, 1954.
6. H. Mark, Ber., 61 1948, 1928.
7. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Колл. журн., 15, 347, 1953.
8. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцов и М. Льюис-Риера, Строение и утомление каучуков и резин и повышени их стойкости, Госхимиздат, М., 1955.
9. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, 85, 1069, 1952.
10. А. С. Кузьминский и Л. В. Баркова, Каучук и резина, № 1, 14, 195

THE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF STRUCTURIZED GUTTA-PERCHA ON THE CONDITIONS OF FORMATION OF CROSS LINKAGES

B. I. Aikhodzhaev, T. I. Sogolova, V. A. Kargin (Moscow)

Summary

The effect of the conditions of formation of cross linkages on the mechanical properti of gutta-percha has been investigated. It has been shown that the properties of stru turized gutta-percha are significantly dependent on the phase state it was in in the proces of formation of the tridimensional structure. The vulcanization of gutta-percha in th

rphous state (independently of the method of vulcanization) was shown to lessen the tallinity. At a bound sulfur content of 4.0% the gutta-percha becomes amorphous. :arry out the amorphization of crystalline polymers, of significance is not only the .ber of cross linkages but also the degree of disorder of the chain molecules in the pro- of formation of the tridimensional structures.

On the example of gutta-percha it was shown that depending upon the degree of rder the amorphized polymers possess different properties.

The vulcanization of gutta-percha in the crystalline state does not cause any notice- decrease in crystallinity. The gutta-percha maintains its crystalline structure ı for a content of bound sulfur of 5.6%. The gutta-percha vulcanized in the crystalline e has been shown to become markedly amorphous on being heated above its melting perature and subsequently cooled.

The results obtained clearly reveal the dependence of the properties of gutta- :ha on the extent of its crystallization and structurization and shed light on the ıre of structurization in the crystalline polymer.

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСЛОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ ВОДОРОДО

В. В. Болдырев и А. С. Ермолаев

Во многих работах, посвященных изучению скорости восстановлен NiO [1—6] и CuO [7—13] водородом, отмечается, что реакция имеет авт каталитический характер. Заключение о каталитическом влиянии тве дого продукта делается, главным образом, на основании своеобразно характера изменения скорости этих процессов во времени, напоминающ го изменение скорости автокаталитических реакций в гомогенных сист мах.

Однако одно лишь прохождение скорости реакции через максимум еі не является достаточным признаком для доказательства автокатали в этих системах, поскольку топохимические реакции, в отличие от реакц в гомогенных системах, локализованы в пределах реакционной зоны, и менение величины которой во времени, а не автокатализ, определяет х рактер кривой скорость — время. Прямых же экспериментальных док зательств каталитического влияния продукта реакции немного, и част они противоречивы.

Так, экспериментальным данным [7], согласно которым добавка порошка мета лической меди приводит к ускорению реакции восстановления окиси меди водородо противоречат результаты других исследований [3, 13, 14], которыми не было обнаруже влияния добавки металла на скорость.

М. М. Павлюченко и Я. С. Рубинчик [15] считают, что твердый продукт реакции оказывает каталитического влияния на скорость восстановления окиси меди водородо В ряде своих работ [16, 17], а также в дискуссии с Б. В. Ерофеевым [18—20] М. Павлюченко выдвигает соображения в пользу того, что твердый продукт не оказыва каталитического влияния на протекание большинства топохимических реакций. П этому решение вопроса, оказывают ли твердые продукты восстановления окислов ме и никеля водородом каталитическое действие на ход реакции, имеет существенное зн чение.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу экспериментал но показать наличие или отсутствие автокатализа при восстановлении з киси никеля и окиси меди водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные препараты. Закись никеля была получена термическим ра ложением химически чистого нитрата [21]. Препарат имел темно-зеленый цвет и, к показали результаты анализа, состав его соответствовал формуле NiO. Для проведени опытов использовалась фракция с размером частиц 0,01—0,06 *мм*.

Окись меди была взята марки «ч. д. а.» Перед проведением опыта препарат предвар тельно нагревался при 500° С в атмосфере кислорода в течение 30 мин. Анализом бы показано соответствие состава препарата формуле CuO. Перед проведением опытов пр парат был отсеян и для опытов использовалась фракция с размером частиц 0,01—0,06*м*

Описание установки и методики эксперимента. Опы проводились в установке, схема которой изображена на рис. 1.

Навеска окисла 0,2 *г*, помещенная в стеклянную чашечку, подвешивалась к спира кварцевых весов *1*, находящихся в реакционном сосуде. Нижняя его часть, в котор находится чашечка с веществом, нагревалась при помощи печи *2*, температура внут которой измерялась при помощи хромель-копелевой термопары, являвшейся одновр менно датчиком терморегулятора. Для измерения и регулировки температуры к терм

ре был подключен фотоконтактный гальванометр *3*, флажок на стрелке которого при стижении заданной температуры перекрывал луч света, падающий от осветителя на отосопротивление (ФСК-1) *4*. При затемнении фотосопротивления, при помощи ртутного рерывателя *5* параллельно печи включались предварительно подобранные для каждой данной температуры сопротивления R_2 и R_3, *8*. Температура печи при этом уменьшалась. Стрелка гальванометра двигалась в обратную сторону, благодаря чему фотосопротивление *4* открывалось и через систему реле *5*,*6* включались сопротивления R_2 и R_3.

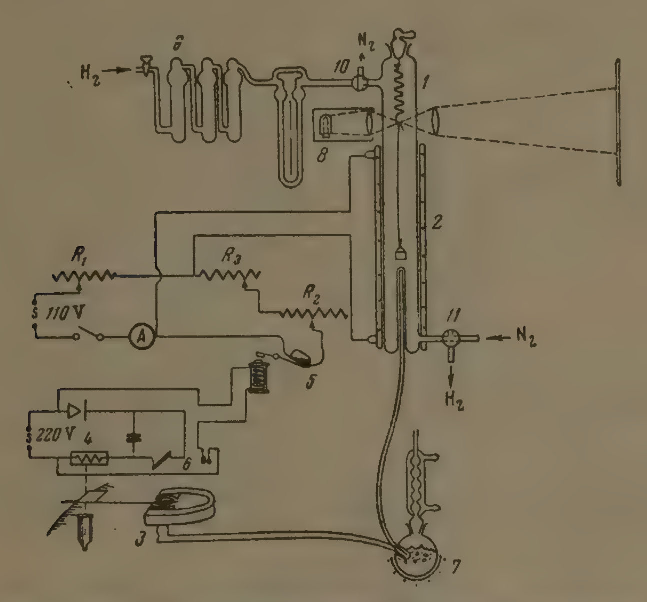


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики восстановления окислов водородом

Описанная схема терморегулировки позволяла поддержать температуру с точностью ±1° С, если температура опыта задавалась в интервале 150—300° С. Для того чтобы, не снижая чувствительности, сдвинуть область измерения в сторону более высоких температур, холодные спаи помещались в колбу с кипящей водой, снабженную обратным холодильником *7*.

Изменение веса окисла регистрировалось пружинными кварцевыми весами *1*. При помощи проекционного приспособления *8* нижняя часть кварцевых весов, к которой была подвешена чашечка, проектировалась на экран из миллиметровой бумаги. Применявшиеся в наших опытах спираль и проекционное приспособление позволяли заметить изменение веса в пределах $4 \cdot 10^{-4}$ *г*.

Восстановление проводилось в токе водорода, предварительно очищенного и просушенного в колонках *9*. Скорость газового потока замерялась реометром. Через тройной кран *10* водород поступал в вехнюю часть реакционного сосуда и через кран *11* выходил к поглотителям. Нагревание реакционного сосуда до температуры опыта проводилось в токе азота, который поступал в реакционный сосуд через кран *11*, а выходил через кран *10*.

При проведении опыта навеску окисла помещали в реакционный сосуд и в токе азота нагревали до необходимой температуры. По достижении ее поворотом кранов *10* и *11* ток азота перекрывался, и через сосуд первые 30 сек. пропускали водород для вытеснения азота со скоростью 250 *мл/мин*, а затем на всем протяжении опыта с постоянной скоростью 130 *мл/мин*. Специально поставленные предварительные опыты показали, что в наших условиях изменение скорости газового потока от 250 до 130 *мл/мин* не отражается существенным образом на скорости восстановления. Через каждые 2 мин. с момента впуска газа регистрировалось изменение веса навески по перемещению конца спирали на экране. Изменение в весе пересчитывалось на долю прореагировавшего вещества α.

Частичное восстановление и химическая обработка препаратов проводились в приборе, изображенном на рис. 2. Навеска вещества помещалась в кварцевую пробирку *5*, нагретую до температуры опыта. При восстановлении водородом краны *1*,

2 и 3 находятся в положении *а*. Выделяющиеся при восстановлении пары воды улавливались в хлоркальцевых трубках, взвешивая которые, можно было судить о количеств восстановленного окисла. После достижения необходимой степени восстановлени реакцию прекращали, извлекая из печи пробирку и помещая ее в холодную воду Краны 1, 2 и 3 ставили в положение *б* и, подавая через кран 3 азот, продавливал из склянки 4 в реакционную пробирку 2%-ный раствор нитрата ртути. После обработки течение часа краны ставили в положение *в*. При этом жидкость удалялась из пробирк по трубке 6, конец которой закрыт пористым стеклянным фильтром. Осадок промывали водой, высушивали и нагреванием пр 380° С в течение часа из него удаляли выделившуюся металлическую ртуть.

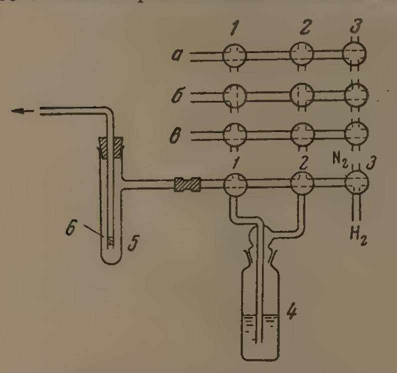


Рис. 2. Схема установки для предварительной обработки окислов

В о с с т а н о в л е н и е з а к и с и н и к е л я. Восстановление закиси никеля проводилось при 277°С Результаты опытов показаны на рис 3. Кривая превращения имеет S-образный характер, типичный для топо химических реакций. В начальный период реакции происходи не убыль в весе, как это следовал бы ожидать, а увеличение веса. Эт явление, которое наблюдали раньш и другие авторы, изучавшие восстановление весовым методом [8], вероятно, обусловлено адсорбцией на поверхности окисла паров воды. На рис. 3 показана кривая одного из параллельных опытов. Как можно видеть из расположения кривых, воспроизводимость опытов вполне удовлетворительна.

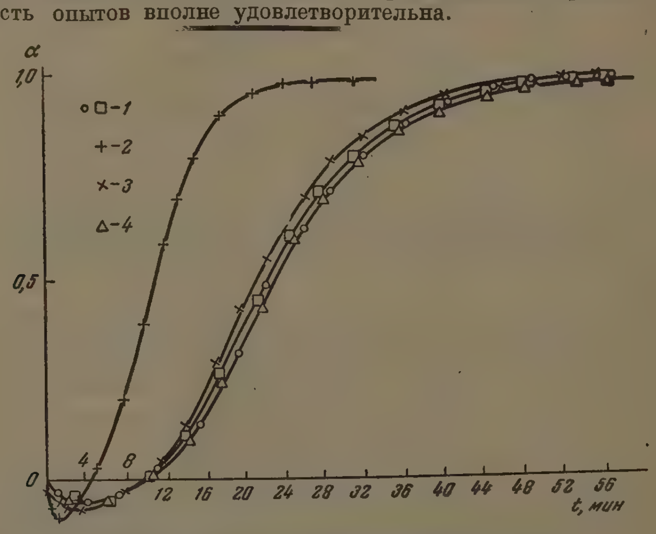


Рис. 3. Зависимость доли прореагировавшего вещества α от времени для реакции восстановления NiO водородом: 1—исходный препарат (два параллельных опыта); 2 — предварительно частично восстановленный; 3 — предварительно частично восстановленный, обработанный раствором $Hg(NO_3)_2$; 4 — контрольный опыт [исходный окисел обработан раствором $Hg(NO_3)_2$]

Если закись никеля предварительно частично восстановить водордом, скорость ее последующего восстановления будет намного больш при тех же условиях, чем скорость восстановления исходного окисл На рис. 3 показана кривая восстановления препарата закиси никеля, пре

ительно восстановленного на 20%. Из хода этой кривой видно, что укционный период для частично восстановленного окисла меньше, корость последующего восстановления больше.

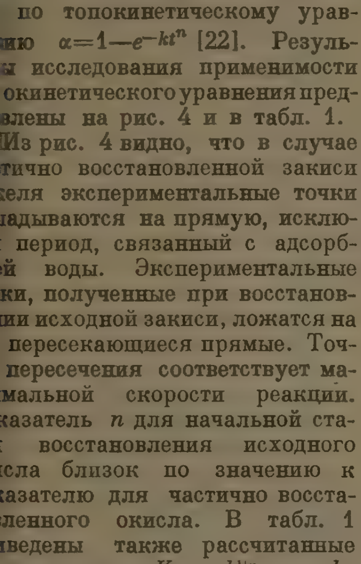
Кинетический анализ экспериментальных данных был прове- по топокинетическому урав- ию $\alpha=1-e^{-kt^n}$ [22]. Резуль- ы исследования применимости окинетического уравнения пред- влены на рис. 4 и в табл. 1.

Из рис. 4 видно, что в случае тично восстановленной закиси келя экспериментальные точки ладываются на прямую, исклю- период, связанный с адсорб- й воды. Экспериментальные ки, полученные при восстанов- ии исходной закиси, ложатся на пересекающиеся прямые. Точ- пересечения соответствует ма- мальной скорости реакции. казатель n для начальной ста- восстановления исходного сла близок по значению к казателю для частично восста- ленного окисла. В табл. 1 иведены также рассчитанные соотношению $K = nk^{1/n}$, где k и n—постоянные из топокинетического авнения [23] значения константы скорости реакции. Из сравнения их следует, что скорость восстановления предварительно частично восстановленного окисла намного больше скорости восстановления исходного окисла.

Таблица 1

Результаты кинетического анализа экспериментальных данных по восстановлению NiO водородом

Препарат NiO		n	K
Исходный	до максимума	4,0	0,184
	после максимума	2,4	0,107
Частично восстановленный		3,8	0,325
Частично восстановленный, обработанный $Hg(NO_3)_2$	до максимума	3,9	0,182
	после максимума	2,4	0,107
Исходный, обработанный $Hg(NO_3)_2$ контрольный опыт	до максимума	4,0	0,180
	после максимума	2,4	0,105



. 4. Применимость топокине- ского уравнения к восстанов- ию NiO : 1—исходный окисел; — частично восстановленный

Для того чтобы выяснить, вызвано ли это ускорение процесса действием твердого продукта, образующегося при предварительном восстановлении, или оно является следствием происходящего при этом частичного разрушения решетки окисла. нами была проведена обработка частично восстановленного окисла раствором нитрата ртути, в результате которой твердый продукт реакции восстановления, никель, переходит в раствор, и таким образом нарушается контакт между исходным окислом и продуктом реакции. Выделившуюся при реакции ртуть отгоняли, нагревая препарат при 380° С в течение часа в токе азота.

Кривая скорости восстановления обработанного таким образом препарата показана на рис. 5; она практически совпадает с кривой восстановления чистого окисла. Так как можно было предполагать, что людаемое уменьшение скорости может быть следствием действия нитрата ти на окисел или же предварительного нагревания при удалении рту- нами были поставлены специальные опыты по изучению влияния этих торов. Частично восстановленный окисел перед восстановлением был огрет в течение часа в токе азота. Ход кривой восстановления этого об-

разца показывает, что существенного изменения скорости восстановлени вследствие проводившейся термической обработки не происходит.

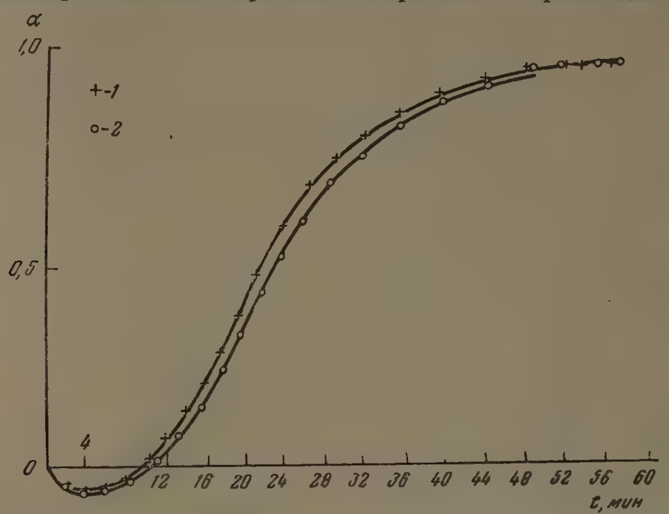


Рис. 5. Зависимость доли прореагировавшего вещества α от времени для восстановления NiO водородом: 1 — исходный препарат; 2 — препарат, предваритльно выдержанный в парах ртути

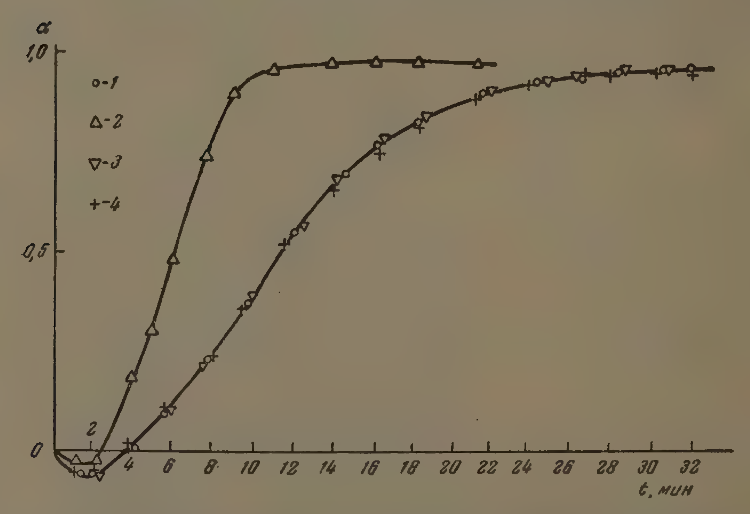


Рис. 6. Зависимость доли прореагировавшего вещества α от времени для реакции восстановления CuO водородом: 1 — исходный препарат; 2 — частично восстановлен; 3 — предварительно частично восстановленный, обработанный $Hg(NO_3)_2$; 4 — контрольный опыт (исходный препарат CuO обработан раствором $Hg(NO_3)_2$]

Аналогичное явление наблюдалось и при обработке исходной заки никеля раствором нитрата ртути в условиях, при которых обрабатывала предварительно частично восстановленная окись. Кривая превращен этого препарата практически совпадает с кривой восстановления нео работанного окисла.

В литературе имеются указания [15], что пары ртути могут тормозить акцию восстановления окислов водородом, адсорбируясь на поверхсти и защищая этим ее от действия газа-восстановителя. Имея это в виду, ı изучили скорость восстановления киси никеля, предварительно выдерннной в парах кипящей ртути в тече е 40 мин. на расстоянии одного санметра от поверхности ртути. Результы опытов показали, что адсорбция рути на окисле не оказывает скольконибудь значительного влияния на скость восстановления. Таким образом полученных нами эксперименталых данных следует, что действие едварительной обработки раствором трата ртути сводится к удалению ердого продукта реакции. Наблюдаеое же при этом резкое снижение скости реакции свидетельствует о том, о образующийся при реакции металческий никель катализирует восстановление окисла водородом.

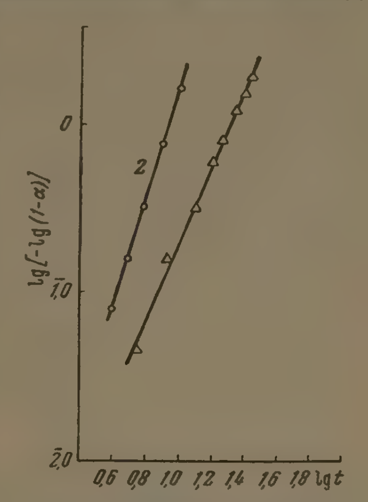


Рис. 7. Применимость топокинетического уравнения к реакции восстановления CuO водородом: *1* — исходный препарат; *2* — частично восстановленный

Восстановление окиси еди. Восстановление окиси меди роводилось при 160° С. Кривая восановления исходной окиси меди показана на рис. 6. Частично восстановенная окись при последующем восстановлении, так же как и закись никеля, рактеризуется большей скоростью восстановления, чем исходный окисел. рименимость топокинетического уравнения к полученным эксперименталым данным показана на рис. 7. Как можно видеть из рис. 7, эксперименталые точки в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ и $\lg t$ ложатся на прямую линию. езультаты кинетического анализа сведены в табл. 2. Из сравнения их едует, что предварительное частичное восстановление приводит к увелинию показателя n и значительному росту константы скорости реакции.

Таблица 2

езультаты кинетического анализа экспериментальных данных по восстановлению CuO водородом

Препарат CuO	n	K
сходный	2,40	0,181
редварительно частично восстановленный	3,20	0,470
астично восстановлен, обработан раствором $Hg(NO_3)_2$	2,36	0,183
сходный, обработан раствором $Hg(NO_3)_2$ (контрольный опыт)	2,41	0,180
сходный с добавкой порошка Cu	2,40	0,178

Обработка предварительно восстановленного препарата 2%-ным раствором нитрата ртути значительно снижает скорость реакции. Ни предварительное нагревание, ни обработка исходного окисла раствором нитрата ртути не дают такого эффекта. Поэтому можно считать, что и в случае восстановления окиси меди водородом металлическая медь, образующаяся в результате реакции, оказывает каталитическое действие. Выдерживание в парах кипящей ртути не оказывает существенного влияния на скорость, как и в случае реакции восстановления закиси никеля (рис. 8).

Известный из литературы факт торможения парами ртути реакции осстановления окиси меди водородом в свете проведенных нами опытов о предварительной обработке восстановливаемых окислов также, по

нашему мнению, свидетельствуют о каталитическом влиянии твердог
продукта реакции. Если бы тормозящее действие паров ртути в опыта
[15] объяснялось адсорбцией ртути на поверхности окисла, то было б
непонятно, почему предварительная адсорбция ртути на чистом окисл
не оказывает такого влияния на скорость последующего восстановления

Нами также были проведены опыты, имеющие целью установить, ока
зывает ли на скорость восстановления окиси меди влияние механическа

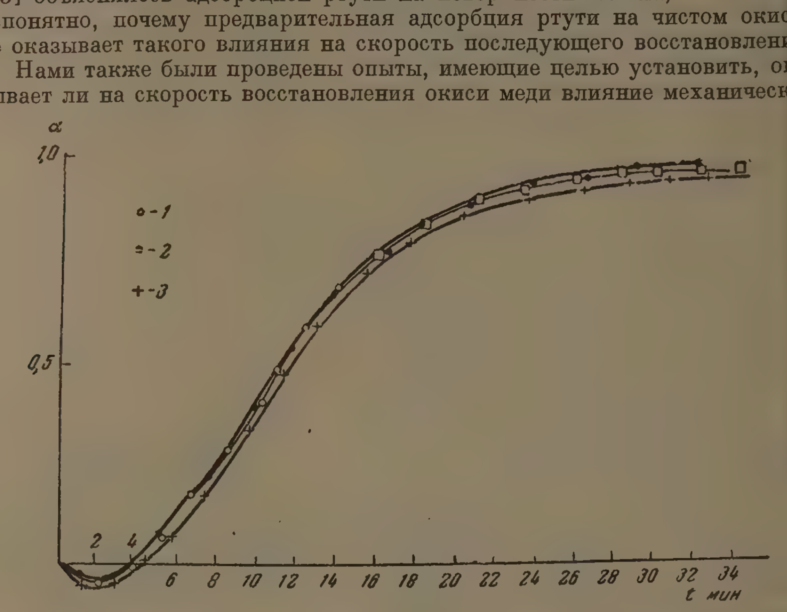


Рис. 8. Зависимость доли прореагировавшего вещества от времени для реакции восстановления CuO водородом: *1* — исходный препарат; *2* — препарат, предварительно выдержанный в парах ртути; *3* — исходный препарат с добавкой 5% порошкообразной меди

добавка порошкообразной меди. Из хода кривых превращения и из сравн
ния констант скорости можно сделать вывод, что механическое смешив
ние окиси с медным порошком не оказывает влияния на скорость восст
новления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что мета
лические никель и медь, образующиеся при восстановлении NiO и Cu
водородом, оказывают каталитическое действие на скорость реакци

Механизм каталитического действия этих добавок можно представит
если учесть ориентационное соответствие образующегося в результа
реакции металла и исходного окисла по П. Д. Данкову [24]. Сравнива
структуру NiO и образующегося в результате реакции β-никеля, можн
легко представить возможность ориентации первоначально образующ
гося слоя металла по окислу. При этом происходит увеличение межато
ных расстояний в решетке никеля примерно на 14% по сравнению с но
мальным.

То же самое имеет место, по-видимому, и в случае восстановления окис
меди. Однако здесь ориентационное соответствие должно носить бол
сложный характер: во-первых, вследствие большего различия в параме
рах и типе решеток исходного вещества и продукта реакции и, во-вторы
в результате возможного появления промежуточного слоя закиси мед

Деформационное действие является взаимным и сказывается не тольк
со стороны решетки исходного вещества на продукт, но, и наоборот,
стороны решетки продукта на исходное вещество. Последнее привод

разрыхлению решетки окисла и облегчению условий его восстановле-
я водородом.

Удаление металлического никеля из зоны реакции путем проводив-йся нами обработки приводит к снятию деформации решетки окисла, вышению его устойчивости и, следовательно, к снижению скорости вос-ановления. Подобное же явление имеет место и при восстановлении иси меди водородом.

Каталитическое влияние продукта может проявляться лишь в том слу-е, когда между ним и исходным веществом существует достаточный кон-кт. Принимая это во внимание, легко представить, почему механическое бавление порошка меди не оказывает влияния на скорость. Наши дан-е об отсутствии влияния механической добавки совпадают с данными, еющимися в литературе [3, 13, 15]. При предварительном восстановле-и обеспечивается лучший контакт металла с окислом, и поэтому полу-нная таким образом добавка металла может проявлять каталитическое йствие.

То же самое наблюдается и в опытах по изучению влияния на скорость сстановления NiO и CuO водородом добавок других металлов, резуль-ты которых будут описаны в другой работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена скорость восстановления NiO и CuO водородом. Установле-, что твердые продукты реакции оказывают каталитическое влияние скорость.

2. Механическое добавление продуктов восстановления не оказывает иянния на скорость реакции.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила
2.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. A. F. Benton, P. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 2428, 1924.
. Д. П. Богацкий, Металлург, 4, 158, 1937.
. P. H. Emmett, Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 51, 207, 1927.
. K. Hauffe, A. Rahmel, Zs. phys. Chem. (Frankf.), 1, 104, 1954.
. О. А. Есин и П. В. Гельд, Усп. химии, 18, 660, 1949.
. Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева и Е. П. Татиевская, ДАН, 73, 1209, 1950.
. R. Pease, H. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 2179, 1921.
. J. Okayama, Zs. Elektrochem., 34, 234, 1928.
. Е. П. Татиевская, М. Г. Журавлева и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, 1235, 1949.
. F. J. Gray, F. Stone, Proc. Roy. Soc., A197, 294, 1949.
. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, 1005, 1946.
. S. Hasegawa, Rev. Phys. Chem. Japan, 19, 132, 1935; Chem. Abstr., 44, 2356, 1950.
. А. Т. Сгибнев, Диссертация, Томск, 1953.
. Г. Г. Гвелисиани, Т. Е. Копышкова и Д. М. Чижиков, Изв. АН СССР, ОТН, 140, 1955.
. М. М. Павлюченко и Я. С. Рубинчик. Журн. прикл. химии, 24, 666, 1951.
. М. М. Павлюченко, Уч. зап. Белорусск. гос. ун-та, 13, 28, 1951.
. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 29, 39, 1955.
. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 30, 1169, 1956.
. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, 29, 1136, 1955.
. Е. В. Ерофеев, Уч. зап. Белорусск. гос. ун-та, 14, 9, 1953.
. Д. П. Богацкий, Журн. общ. химии, 21, 1, 1951.
. Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515, 1946; Изв. АН БССР, № 4, 137, 1950.
. Г. В. Сакович, Уч. зап. Томск. гос. ун-та, 26, 103, 1955.
. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 20, 853, 1946; 23, 1025, 1949.
. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических соединений, Гостехиздат, 1951.

THE CATALYTIC EFFECT OF SOLID REACTION PRODUCTS IN THE REDUCTIO OF NICKEL AND COPPER OXIDES BY HYDROGEN

***V. V. Boldyrev* and *A. S. Ermolaev* (*Tomsk*)**

Summary

The rate of the hydrogen reduction of NiO and CuO has been studied. It was fou that solid products of the reaction exert a catalytic effect on the latter. The simple additi of the reduction products has no influence on the rate of reaction.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

РАФОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ПОРЯДКА БРАТИМОЙ РЕАКЦИИ ДЛЯ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ КОЛИЧЕСТВ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Г. С. Бергер

Нахождение порядка реакции является одним из наиболее важных этапов при ис- звании кинетики взаимодействия веществ.

Для этой цели или непосредственно применяют к экспериментальным данным урав- я кинетики различных порядков и выясняют таким путем порядок реакции по оянству константы того или иного уравнения, или о порядке реакции судят по пе- у полураспада исходных продуктов реакции τ. Для мономолекулярных реакций е зависит от начальной концентрации реагирующего вещества, а в общем случае

$$\tau = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}, \tag{1}$$

c_0 — начальная концентрация одного из эквивалентных реагирующих веществ и порядок реакции.

Наряду с периодом полураспада может быть взято время, за которое претерпе- превращение одна и та же доля исходного количества вещества.

Далее, поскольку для эквивалентных концентраций реагирующих веществ скорость кции

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n, \tag{2}$$

я двух опытов с различной начальной концентрацией c_1 и c_2 будет справедливо энство

$$n = \frac{\lg \frac{dc_1}{dt} - \lg \frac{dc_2}{dt}}{\lg c_1 - \lg c_2}, \tag{3}$$

етод состоит в определении n по уравнению (3) с допущением, что $dc/dt = \Delta c/\Delta t$. чения c_1 и c_2 берутся средними на отрезке времени Δt.

Наконец, может быть использован метод изолирования, который состоит в нахож- ии порядка реакции n_1 в условиях избытка одного из реагирующих веществ и n_2 — словиях избытка второго вещества. Общий порядок реакции определится из оче- ного равенства

$$n = n_1 + n_2. \tag{4}$$

Во всех рассмотренных методах предполагается, что реакция проводится в изотер- еских условиях.

Общий анализ этих методов приводит к выводу, что только по первому методу ется возможность установить порядок реакции, исходя из результатов одного экс- имента. Однако этот метод связан с необходимостью большого числа вычислений рактически не приемлем для случаев дробного значения n. Пользование остальными одами связано с необходимостью проведения, по крайней мере, двух опытов, причем тий метод связан с вычислениями по приближенным величинам.

Ниже излагается метод расчета порядка необратимой реакции для эквивалентных центраций реагирующих веществ по результатам одного опыта, позволяющий од- м вариантом расчета получить точное значение n и для дробных порядков реакций.

Пусть уравнением скорости реакции будет (2).

Интегрирование этого уравнения дает

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c^n} = k\int_0^t dt,$$

$$\frac{c_0^{-n+1}}{-n+1} - \frac{c_t^{-n+1}}{-n+1} = kt \text{ и } 1-\left(\frac{ct}{c_0}\right)^{-n+1} = \frac{-n+1}{c_0^{-n+1}}kt.$$

Положим

$$K = \frac{-n+1}{c_0^{-n+1}}k$$

(при $n=1$ $K=0$, при $n>1$ $K<0$ и при $n<1$ $K>0$). Величина K определяе
только постоянными опыта. Тогда

$$1-\left(\frac{ct}{c_0}\right)^{-n+1} = Kt$$

и

$$\left(\frac{ct}{c_0}\right)^{-n+1} = 1-Kt.$$

Логарифмируя, получим

$$(-n+1)\ln\frac{ct}{c_0} = \ln(1-Kt);$$

откуда

$$-n+1 = \frac{\ln(1-Kt)}{\ln\frac{ct}{c_0}} \quad (\ldots$$

и

$$n = 1-\frac{\ln(1-Kt)}{\ln\frac{ct}{c_0}} = 1+\frac{\ln(1-Kt)}{\ln\frac{c_0}{ct}}. \quad (\ldots$$

Из формулы (10) непосредственно следует, что

$$\frac{\ln(1-Kt_1)}{\ln\frac{c_0}{c_{t_1}}} = \frac{\ln(1-Kt_2)}{\ln\frac{c_0}{c_{t_2}}}$$

$$\frac{\ln(1-Kt_1)}{\ln(1-Kt_2)} = \frac{\ln(c_0/c_{t_1})}{\ln(c_0/c_{t_2})}. \quad (\ldots$$

Если результаты опыта отобразить кривой в координатах $\ln(c_0/c_t)-t$, то д
значений $\ln\frac{c_0}{c_{t_1}}\Big/\ln\frac{c_0}{c_{t_2}} = 0{,}5$ легко найти t_1 и t_2. В этом случае;

$$\frac{\ln(1-Kt_1)}{\ln(1-Kt_2)} = 0{,}5 \quad (\ldots$$

и

$$(1-Kt_1)^2 = 1-Kt_2. \quad (\ldots$$

Уравнение (14) имеет два корня

$$K' = 0 \text{ и } K = \frac{2t_1-t_2}{t_1^2}. \quad (\ldots$$

Так как условием первого порядка реакции является $K' = K = 0$, то для этого случ
необходимо и достаточно, чтобы $K = 0$. Поэтому для расчетов следует брать толь
значение K. Значение K определяется по найденным на графике t_1 и t_2; n находится
уравнению (11); константа реакции k — из уравнения (6).

Для иллюстрации методики расчета воспользуемся данными таблицы, где при
дены значения остатка концентрации реагирующего вещества ($1-c_t$ в *моль/л* в сос

ствии с уравнениями первого, второго и третьего порядков; исходная концентрация ...ята $c_0 = 1$ *моль/л*), и величины $\ln \frac{1}{c_t}$ и kt.

...енение концентрации реагирующего вещества по уравнениям первого, второго и третьего порядков

Первый порядок			Второй порядок			Третий порядок		
$(1-c_t)$	$\ln \frac{1}{c_t}$	k_1t	$(1-c_t)$	$\ln \frac{1}{c_t}$	k_2t	$(1-c_t)$	$\ln \frac{1}{c_t}$	k_3t
0,182	0,2	0,2	0,167	0,183	0,2	0,087	0,091	0,2
0,331	0,4	0,4	0,285	0,335	0,4	0,155	0,168	0,4
0,452	0,6	0,6	0,375	0,468	0,6	0,210	0,235	0,6
0,551	0,8	0,8	0,444	0,586	0,8	0,255	0,293	0,8
0,633	1,0	1,0	0,500	0,692	1,0	0,293	0,346	1,0
0,699	1,2	1,2	0,545	0,787	1,2	0,326	0,393	1,2
0,754	1,4	1,4	0,583	0,874	1,4	0,354	0,436	1,4
0,798	1,6	1,6	0,615	0,957	1,6	0,380	0,477	1,6
0,835	1,8	1,8	0,643	1,028	1,8	0,402	0,513	1,8
0,865	2,0	2,0	0,667	1,099	2,0	0,422	0,547	2,0

Данные таблицы рассчитаны исходя из уравнений:

первого порядка: $$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad \text{или} \quad \ln \frac{c_0}{c_t} = k_1 t; \qquad (16)$$

второго порядка: $$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad \text{или} \quad \frac{c_0}{c_{t_2}} - 1 = k_2 t; \qquad (17)$$

третьего порядка: $$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3 \quad \text{или} \quad \left(\frac{c_0}{c_t}\right)^2 - 1 = k_3 t. \qquad (18)$$

Кривые по данным таблицы, построенные в координатах $\ln \frac{c_0}{c_t} - t$, приведены на ...унке.

Для реакций, протекающих по уравнению первого порядка (кривая *1*),

$$\ln \frac{c_0}{c_{t_1}} \Big/ \ln \frac{c_0}{c_{t_2}} = \frac{t_1}{t_2},$$

...ли это отношение равно 0,5, то $2t_1 = t_2$. Поэтому по уравнению (15) K будет равно ...о, что, собственно говоря, и определяет первый порядок уравнения.

Для реакций, протекающих по уравнению второго порядка, возьмем значения ...$\frac{c_0}{c_{t_1}} = 0{,}5$ и $\ln \frac{c_0}{c_{t_2}} = 1$; по кривой *2* находим значение $t_1 = 3{,}2$ и $t_2 = 8{,}6$ мин. ...ение K будет

$$K = \frac{2t_1 - t_2}{t_1^2} = \frac{6{,}4 - 8{,}6}{3{,}2^2} = -0{,}21.$$

...ставляя это значение в уравнение (11), вычислим n

$$n = 1 + \frac{\ln(1 - Kt_1)}{\ln \frac{c_0}{c_{t_1}}} = 1 + \frac{\ln(1 + 0{,}21 \cdot 3{,}2)}{0{,}5} = 2{,}0.$$

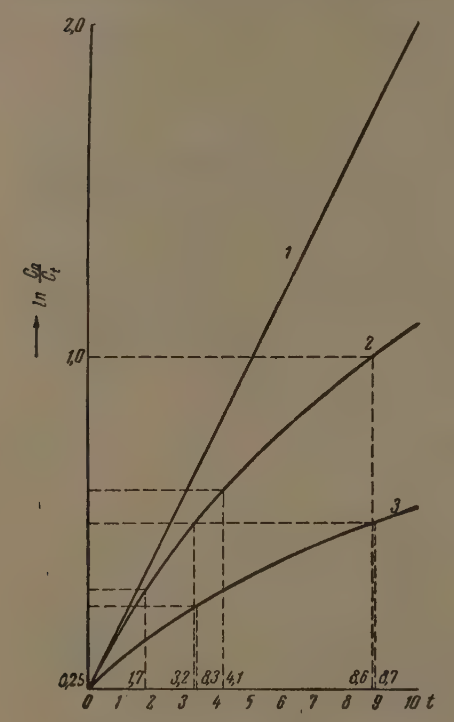
...енее точными результатами может быть использован более узкий участок кривой ...$\frac{c_0}{c_t} - t$: $\ln \frac{c_0}{c_{t_1}} = 0{,}3$ и $\ln \frac{c_0}{c_{t_2}} = 0{,}6$. Значения t_1 и t_2 будут соответственно 1,7 и ...мин.:

$$K = \frac{2t_1 - t_2}{t_1^2} = \frac{3{,}4 - 4{,}1}{1{,}7^2} = -0{,}24.$$

Порядок реакции будет

$$n = 1 + \frac{\ln(1 - Kt_1)}{\ln \frac{c_0}{c_{t_1}}} = 1 + \frac{\ln(1 + 0{,}24 \cdot 1{,}7)}{0{,}3} = 2{,}1 .$$

Константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению (6), равна



$$k = \frac{Kc_0^{-n+1}}{-n+1} = 0{,}21 .$$

Кинетическим уравнением реакции
дет выражение

$$\frac{1}{c_t} - 1 = 0{,}21t.$$

Третью реакцию рассчитаем при
мощи кривой 3. Для значений $\ln \frac{c_0}{c_{t_1}}$
$= 0{,}25$ и $\ln \frac{c_0}{c_{t_2}} = 0{,}5$ t_1 и t_2 будут р
ны соответственно 3,3 и 8,7 мин.:

$$K = -0{,}193.$$

Порядок реакции n равен

$$n = 1 + \frac{\ln(1 + 0{,}193 \cdot 3{,}3)}{0{,}25} = 3{,}0.$$

Константа скорости реакции будет

$$k = 0{,}096.$$

Уравнением реакции будет

$$\left(\frac{1}{c_t}\right)^2 - 1 = 0{,}096t.$$

Если экспериментальная кривая $\ln \frac{c_0}{c_t} - t$ обращена выпуклостью книзу, то
рядок такой реакции ниже первого. В этом случае $2t_1 > t_2$ и $K > 0$, что соответству
$n < 1$.

ВЫВОДЫ

1. Существующие методы определения порядка скорости необратимых реакц
для эквивалентных количеств регирующих веществ не позволяют, исходя из данн
одного опыта, вычислить значение порядка скорости с достаточной точностью.

2. Предложен графоаналитический метод расчета порядка скорости реакц
исходя из экспериментальных данных изменения концентрации реагирующих веще
в одном опыте. Этот метод иллюстрирован в тексте статьи тремя примерами расче

Карагандинский угольный
институт

Поступила
25. VI. 1956

A GRAPHOANALYTIC METHOD FOR CALCULATING THE ORDER OF IRREVERSIBLE REACTIONS FOR EQUIVALENT REACTANTS

G. S. Berger (Alma-Ata)

Summary

The existing methods of determining the rate order of irreversible reactions for eq
valent reactants do not allow the calculation to be made with sufficient precision fr
data of a single experiment.

A graphoanalytic method has been proposed for calculating the reaction rate on
basis of changes in the concentrations of the reactants in a single experiment. In the pa
the method has been illustrated with the aid of three examples.

МЕТОДИКА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ В СЛАБО ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. А. Гуськов и М. Я. Фиошин

При поляризационных измерениях в системах, образованных неводными раство-и, приходится сталкиваться с рядом особенностей, отсутствующих в обычных вод- растворах. Одной из таких особенностей является плохая электропроводность а неводных растворов, а следовательно, и малые значения токов в компенсационной ие. Последнее обстоятельство требует применения или высокочувствительных при-эв (зеркальный гальванометр), или специальных усилительных устройств. Работа ркальным гальванометром требует особых условий, которые не всегда имеются не ько на производстве, но и в лаборатории.

Поэтому в своей работе мы прибегли к усилительному устройству. Поскольку опыт хемой подобного рода может представить интерес и при работе с ней имеется ряд дностей, то в настоящей статье мы изложим методику поляризационных измерений примере растворов в ледяной уксусной кислоте.

При снятии поляризационных кривых в растворах ацетатов металлов в ледяной усной кислоте погрешность измерений была 100—1000 mV, вследствие того, что со-тивление электролитического ключа между электродом сравнения и исследуемым ктродом было порядка 10^6 — 10^7 Ω, а чувствительность стрелочного гальванометра ошего качества 10^{-7} A.

Поэтому для снятия поляризационных кривых мы применили установку, собран-э из обычного потенциометра П-4 и заводской усилительной приставки ЛП-2. ема установки дана на рисунке.

Поляризующий ток подается на электрлизер *2* от генератора *6* через реостаты и R_2 и стабиливольт *8*.

Электролизер представляет собой Н-образный сосуд с платиновыми электродами; одное и анодное пространства разделяются при помощи крана. Конец электролити-кого ключа подводится к поверхности электрода с неполяризованной стороны через иилляр, пропущенный сквозь электрод. Неполяризованная сторона электрода заплав-а стеклом. Последовательно с электролизом включены два миллиамперметра с раз-ми пределами измерений. Усилитель включается в измерительную цепь. На *AB* лителя подается напряжение, постоянное значение которого поддерживается чет введения в схему феррорезонансного стабилизатора кенотрона (на рисунке они показаны), емкостного фильтра *9* и стабиливольта *7*. Контур *ACBD* представляет ой мостик Уитстона, в два плеча которого включены трехэлектродные лампы 7 ($Л_1$ и $Л_2$).

При положении *в* ключа *К* сетка лампы $Л_1$ находится под потенциалом, равным по-щиалу точки *B*. Сеточный ток лампы $Л_1$ имеет порядок 10^{-11}A. Сетка имеет более ицательный потенциал относительно катода, а лампа при таком режиме работы ки (запирающий режим) имеет максимальную чувствительность зависимости анод-го тока от потенциала сетки.

При положении *b* ключа *К* реостатом R_3 регулируется падение напряжения на эче *AD* таким образом, чтобы через *CD* не шел ток, что и фиксируется нуль-гальвано-гром *5*. Если теперь на сетку лампы $Л_1$ подать потенциал, отличающийся от потен-ала точки *B*, то анодный ток лампы $Л_1$ изменится. Следовательно, изменятся падение пряжения на участке *BD*, потенциал точки *D*, а значит, и потенциал на сетке лампы . В конечном результате изменится падение напряжений на обеих лампах — плечах ста — и он выйдет из равновесия. Чтобы вернуться к нему, на сетку надо подать рвоначальный потенциал. На этом и основывается измрение э. д. с., образованной ним из электродов электролизера *2* и электродом сравнения.

К клеммам *КП* усилителя подключается, как показано на рисунке, потенциометр. ломельный полуэлемент и электрод подключаются так, чтобы их э. д. с. была об-тной э. д. с., снимаемой с потенциометра. Предварительно производится установка нуль-потенциометра (как в обычных схемах по элементу Вестона и нуль-гальваномет-).

Далее устанавливается на нуль сам усилитель, включаемый в сеть переменного ка напряжением 127 V.

Установка стрелки нуль-гальванометра *5* на нуль осуществляется реостатом R_3. юч *К* при этом находится в положении *в* (кнопка усилителя не нажата). Клеммы, которым подключаются сравниваемые электроды, закорачиваются. При э. д. с. потен-юметра, равной нулю, и положении *а* ключа *К* (кнопка услилителя нажата) равно-сие не должно нарушаться.

Измерение э. д.с. производят при положении *a* ключа *K* усилителя. При равенс обратных э.д.с. (получаемой от пары электрод—каломельный полуэлемент и снимае с потенциометра) мост находится в равновесии. То, что через измерительный кон все время протекает ток, не влияет на точность измерений. Поляризация электро в этом случае ничтожна мала, поскольку сеточный ток для данной лампы 10^{-11}A, а дением напряжения в электролитическом ключе можно практически пренебре Действительно, если сеточный ток 10^{-11} A, *R* ключа $= 10^{7}\Omega$, то $\Delta U = 10^{-11}\cdot 10^{7}$ $= 10^{-4}$ V $=$ 0,1 mV.

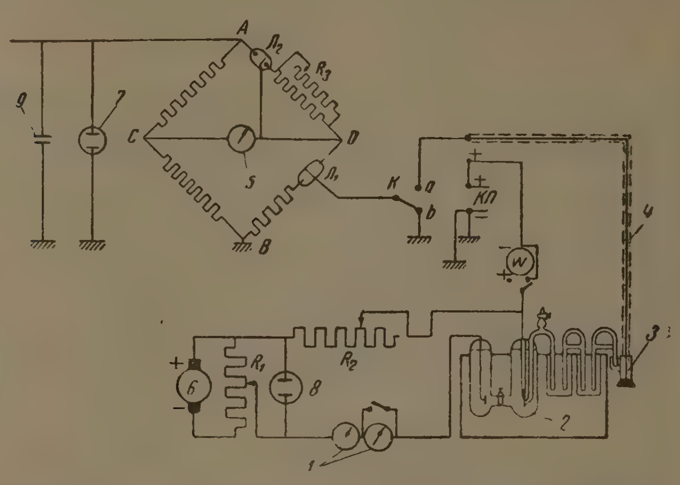


Схема измерения потенциалов в слабо электропроводных растворах: *1*—миллиамперметр; *2* — электролизер; *3* — электрод сравнения; *4* — экранированный провод; *5* — нуль-гальванометр; *6* — источник постоянного тока; *7* и *8* — стабиливольты; *9* — емкостной фильтр

Точность измерений, однако, определяется не только величиной сопротивлени сеточных токов. Ламповая приставка -усилитель предназначена по заводской инстру ции для потенциометрического титрования и замеров pH при помощи стеклянн электрода. При применении же ее для снятия поляризационных кривых мы столк лись со следующими факторами, сильно влияющими на точность измерений.

В заводском приборе точка *B* моста заземлена на корпус, который во время изме ний должен иметь постоянный потенциал. При работе же мотора мешалки терамост или при включении в поляризационный контур разных сопротивлений емкость кор са меняется. Это ведет к изменению потенциала точки *B*, а значит, и сетки лампы, сл ствием чего является нарушение ранее установленного равновесия в мостике и искаж ние результатов измерений.

Для предотвращения этих явлений необходимо прежде всего тщательное зазе ление корпуса усилителя. При заземлении корпуса входной провод сетки на некотор время, зависящее от сопротивления ключа, будет изменять емкость, а следователь и потенциал сетки, так как входной провод при измерении фактически соединен с т кой *B* через большое сопротивление ключа. Скорость перетекания зарядов, т. е. с рость установления на сетке потенциала, равного при компенсации э. д. с. потенциа точки *B*, имеет какое-то конечное значение. Время установления потенциала в п вом приближении пропорционально сопротивлению ключа. Поэтому необходимо т тельное экранирование провода, идущего от каломельного полуэлемента; последн нужно во всех случаях подключать к сетке.

При соблюдении этих условий можно достичь очень хороших результатов. Т например, при снятии анодных кривых для растворов CH_3COOK в CH_3COOH резу таты воспроизводились с точностью 1—5 mV.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
6. XI. 1956

A METHOD FOR POLARIZATION MEASUREMENTS IN POORLY CONDUCTING SOLUTIONS

V. A. Gus'kov and *M. Ya. Fioshin* (*Moscow*)

Summary

A method has been developed for obtaining polarization curves in solutions of poor ctroconductivity. This was accomplished with the aid of the potentiometer P—4, uipped with the amplifying accessory LM—2. Provision must be made in the scheme carefully grounding the body of the amplifier and for screening the grid lead.

ОТ РЕДАКЦИИ

Редакцией получена статья И. В. Бутусова «О повышении чувствительности авто-матических электронных потенциометров», в которой указывается на недостатки, замеченные автором в статьях А. И. Махлиса, В. И. Макушенко и В. П. Губанова (ЖФХ, т XXX, вып. 1. 1956 и т. XXX, вып. II. 1956). Мы помещаем статью Бутусова в сокращенном виде, так как в задачу нашего раздела ЖФХ не входит описание расчета приборов для серийного производства.

Наша цель — помещение заметок физико-химиков экспериментаторов, которым иногда удается при введении несложных усовершенствований улучшить заводские приборы и приспособить их для узких целей своих исследований. Пусть это будут не совсем рациональные (с точки зрения конструктора) усовершенствования, иногда идущие в разрез с общепринятыми канонами приборостроителей — специалистов.

Однако, если они удовлетворяют экспериментатора в данный момент, пока еще нет более совершенных приборов, приборостроителям следует прислушиваться к мнению рядового потребителя и учитывать их замечания и стремления в своих творческих разработках.

О ПОВЫШЕНИИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АВТОМАТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ

И. В. Бутусов

Повышение чувствительности автоматических электронных потенциометров имеет большое практическое значение для использования их при измерении и записи весьма малых термо-э. д. с. или напряжений постоянного тока.

В статьях А. И. Махлиса, В. М. Макушенко и В. П. Губанова [1, 2] сделан ряд неправильных утверждений, которые могут ввести в заблуждение читателей. Авторы статей утверждают, что повышение чувствительности автоматического потенциометра может быть достигнуто путем уменьшения напряжения на реохорде дополнительным шунтированием последнего. Это утверждение не соответствует действительности, так как шунтированием реохорда можно лишь изменить предел измерения прибора. Если при этом коэффициент усиления усилителя остается неизменным, то возрастают вариация прибора и его погрешность. Поэтому с уменьшением предела измерения при сохранении той же точности измерения необходимо увеличить коэффициент усиления усилителя так, чтобы общий коэффициент передачи остался неизменным. Таким образом, повышение чувствительности в типовом автоматическом потенциометре ограничено возможностью увеличения коэффициента усиления усилителя.

Далее, авторы статьи утверждают, что замена в измерительной схеме медного сопротивления манганиновым необходима с целью уменьшения времени установления теплового баланса сопротивлений моста, от которого зависит стабильность нулевого отсчета. Это также неправильно. Как известно, медное (или никелевое) сопротивление в типовом потенциометре устанавливается для автоматической компенсации изменения температуры свободных концов термопары. Если потенциометр используется для измерения напряжений постоянного тока, то медное сопротивление заменяется манганиновым, так как в этом случае не требуется автоматической компенсации температуры свободных концов термопары. Авторы предлагают использовать потенциометр для измерения термо-э. д. с.; следовательно, компенсация изменения температуры свободных концов термопары в том или ином виде должна быть осуществлена. Правда, в этом случае по ряду других соображений целесообразнее компенсацию свободных концов термопары осуществлять вне прибора, тогда в мостовой схеме прибора медное сопротивление можно заменить манганиновым.

Тепловая инерционность той или иной катушки практически не имеет никакого значения, так как изменение окружающей температуры происходит весьма медленно.

В статье А. И. Махлиса, В. М. Макушенко и В. П. Губанова [2] утверждается, что

ышением коэффициента усиления усилителя при помощи добавления каскада за счет ользования обеих половин второй лампы и шунтированием реохорда им удалось учить предел измерения прибора 0—50 µV на всю шкалу с порогом чувствительно- $5 \cdot 10^{-8}$ V при сохранении погрешности прибора ±0,5%. Это утверждение является же неправильным.

В результате проведенной нами работы установлено, что при помощи повышения ффициента усиления усилителя за счет использования четвертого каскада усили- я и дополнительным шунтированием реохорда предел измерения прибора можно ньшить до 500 µV на всю шкалу с основной погрешностью ±0,5% от верхнего преде- змерения и пороговой чувствительностью 0,1%.

Авторы статьи предлагают для получения прибора на предел измерения 50 µV изводить шунтирование типового реохорда. Однако шунтирующее сопротивление яется весьма малым и практически при такой малой его величине подогнать пре- ы измерения весьма затруднительно.

Авторы статьи [2] утверждают, что на работу прибора сильное влияние оказывают рации от синхронного двигателя. Заметим, что вибрации от синхронного двига- ля на работу прибора с пределами измерения 0—100 и 0—50 µV практически етного влияния не оказывают. Более существенное влияние на работу прибора азывают электромагнитные поля рассеяния от двигателя, так как его корпус выпол- из силумина.

Так как в статье затронут вопрос о повышении чувствительности автоматических ктронных потенциометров, нужно заметить следующее. На первый взгляд кажется, , увеличивая коэффициент усиления, можно беспредельно повышать чувствитель- сть прибора. На самом же деле, с повышением усиления повышается и уровень мов.

Снижение уровня шумов может быть получено за счет понижения температуры мящего сопротивления, уменьшения полосы пропускания, уменьшения величины одного сопротивления и выбором первой лампы с большой крутизной.

В настоящее время в ГСОКБ разработан высокочувствительный автоматичес- й микровольтметр с пределами измерения 0 — 100 µV и 0 — 50 µV, который прошел ытания и передан в серийное производство.

Поступила
19. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов, Журн. физ. химии, 30, 202, 1956.
А. И. Махлис, В. П. Макушенко и В. П. Губанов, Журн. физ. химии, 30, 2585, 1956.

INCREASING THE SENSITIVITY OF AUTOMATIC ELECTRONIC POTENTIOMETERS

I. V. Butusov

Summary

An increase in the sensitivity of the automatic electronic potentiometers now being oduced can not be realized by mere additional shunting of the rheochord. One has increase the amplification factor of the amplifier. By raising the amplification factor a typical amplifier through an additional fourth amplifying stage the measuring range ay be lowered to a full scale deflection of 500 microvolts, while preserving the accuracy ±0.5%, full scale span.

The threshold sensitivity of the apparatus is limited by the magnitude of the noise tential at the amplifier input. For the automatic potentiometer to acquire a scale span 0—50 microvolt with a threshold sensitivity of 5.10^{-8} volt and an over-all accuracy ±0.5% the measuring circuit of the typical instrument requires fundamental change, mely, the designing of a special amplifier with a large factor and a low level of noise, duction to a minimum of the number of intermediate contacts, careful shielding of e measuring circuit and its leads, as well as the disperse magnetic field of the synch- nous motor. Only after accomplishing these measures was it possible to attain a scale an in the automatic voltmeter of 0—50 microvolt with a threshold sensitivity of 10^{-8} volt.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ, ПЛОТНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ—ПЛАВЛЕНИ

Н. С. Бубырева, Б. И. Маркин, Б. П. Биндас, Ю. А. Силкин и К. В. Чмутов

Изучение свойств некоторых химических соединений и растворов осложняется и токсичностью. В этом случае применение обычных способов исследования становитс невозможным, и возникает необходимость применения дистанционных методов [1

Ниже приводится описание комбинированного прибора (рис. 1) для дистанцион ного определения некоторых физико-химических констант жидкостей: плотност вязкости и температуры затвердевания — плавления.

Основная деталь комбинированного прибора — сосуд *1*, в которой пер дается определенное количество (около 5 *мл*) исследуемой жидкости по сиф ну *2*. Избыток ее удаляется пр помощи возвратной трубки которая имеет промежуточну камеру *4*. Такое устройство об спечивает постоянство уровн жидкости в сосуде *1*, так ка стекающая со стенок возвра ной трубки жидкость не пов шает уровня в сосуде *1*, а ска ливается в камере *4*. Соблюд ние постоянства уровня нео ходимо при определениях вя кости и особенно при изм рении плотности.

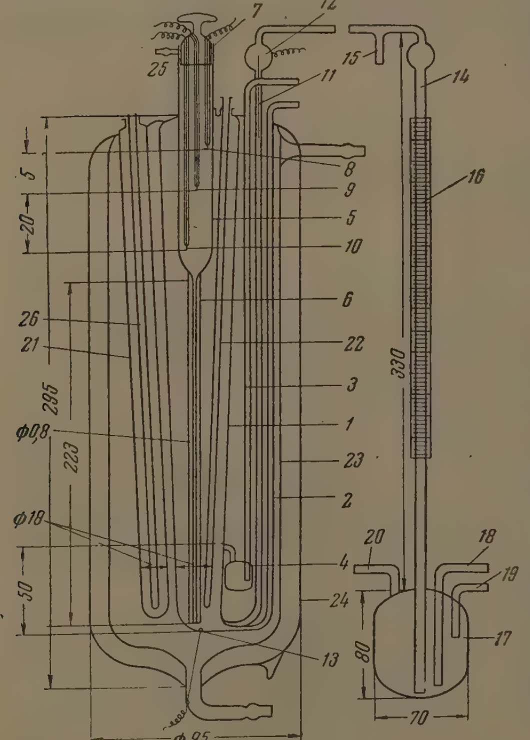


Рис. 1. Комбинированный пр бор. *1* — сосуд для проб *2* — сифон; *3* — возвратна трубка; *4*—промежуточная к мера; *5* — пипетка вискозиме ра; *6* — капилляр вискозиме ра; *7* — пробка вискозиметр *8*, *9*, *10*, *12*, *13* — платинов электроды; *11*, *14* —плотноме ная трубка; *15* — отросто *16* — шкала; *17* — сосуд д стандартной жидкости; *18* сифонная трубка; *19*, *20* — во вратные трубки; *21* — сос для эталонной жидкости; *26*—стеклянные чехлы; *23*, *24* оболочки прибора; *25* — о росток вискозиметра; *26* — с суд для определения точ плавления

В верхней части сосуда *1* имеются два отверстия. В одно из них на шлифе вставле пипетка *5* с капилляром *6* и пришлифованной пробкой *7*. Во второе отверстие помещае ся чехол *22* для датчика температуры. Пипетка с капилляром служит для определен вязкости. Время истечения жидкости через капилляр *6* при измерениях вязкости фи сируется автоматически, для чего прибор снабжен платиновыми электродами *8*, *9*, *1* *13*; электроды *9* и *10* ограничивают определенный объем истекающей жидкости. О

исоединены к описанной ниже электронной схеме, при помощи которой осуществ-ется автоматический отсчет времени истечения жидкости из капилляра.

Электрод *8* служит ограничителем уровня жидкости в пипетке *5*. Для измерения отности в приборе имеется трубка *11*, в которую впаян платиновый электрод *12*. убка *11* при помощи резинового шланга соединена с трубкой *14* (диаметр обеих трук одинаков). Последняя имеет отросток *15* и шкалу *16* (цена деления 0,5 *мм*). Трубка впаяна в емкость *17*, которая снабжена сифонной *18*, возвратной *19* и воздушной *20* убками. Трубки *18*, *19*, *20* предназначася для заполнения емкости *17* стандартй жидкостью (вода) и поддержания ее стоянного уровня.

Для определения температуры кристалзации по методу записи термограмм в иборе используются сосуды *1* и *21*. В сод *1* с исследуемым веществом вводится аблютный, а в сосуд *21* с эталонным веством (50%-ный раствор серной кисло)—дифференциальные датчики темперары в стеклянных чехлах (*22* и *26*).

Весь прибор заключен в оболочки *23* *4*, воздух между которыми эвакуирован. я работы при температурах выше 0° С ибор термостатируется при помощи терстата ТС-15, при температурах от 0° до 50° С применяется криостат.

Дистанционные измерения вязкости и отности на комбинированном приборе еспечиваются при помощи несложной ктронной схемы (рис. 2).

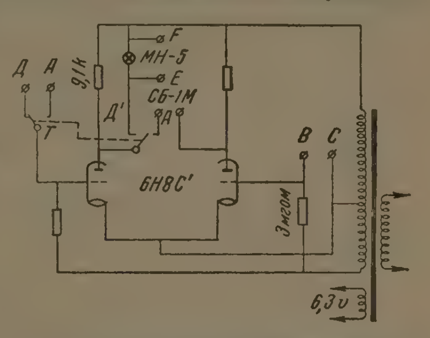


Рис. 2. Электронная схема прибора. *А*, *Б* — выводы от сеток; *Т* — тумблер (двойной); *В*, *Г*, *Д*, *Е* — клеммы

Схема выполнена на двойном триоде 6Н8С. Питание осуществляется переменным ком промышленной частоты. Напряжение на сетки триодов подается в противофазе нодным через сопротивление 3 MΩ. Выводы от сеток *А* и *В* подключаются к электро *9* и *10* (рис. 1). Между анодными нагрузками включается электромеханический счетчик СБ-1М. При отсутствии тока между контактами *9*, *10*, *13* или при замыкании их напряжения на анодах лампы равны и ток через счетчик не проходит. Если замкнуты контакты *9* и *13*, через счетчик проходит переменный ток промышленной частоты. Таким образом точность отсчета времени в основном определяется стабильностью частоты промышленного тока. Эта же схема используется для контроля уровня жидкости в трубке *11* (рис. 1) при измерении плотности. В этом случае к сетке одного из триодов тумблером *Т* подключается клемма *Д*, к которой присоединены электро *8* и *12*. При этом отключается счетчик СБ-1М и подключается неоновая лампа МН-5 раллельно МН-5 можно подключить дополнительную неоновую лампу через клеммы *Е*. При достижении мениском исследуемой жидкости электрода *12* неоновая лампа ючается; в этот момент производится замер плотности по шкале *16*. При измерех вязкости неоновая лампа будет включаться при достижении жидкостью электро*8*, чем ограничивается забор пробы в пипетку вискозиметра.

Таблица 1

створы SO_4, %	Сантипуазы по данным [2]	Сантипуазы по определению	Относительная погрешность
31,0	1,88	1,92	~2
52,8	4,03	4,02	~0,2
60,5	5,68	5,78	~2
90,5	23,05	23,09	~0,2

Для измерения вязкости прибор предварительно термостатировался при заданной пературе в течение 30—60 мин. Затем через отросток *25* в пипетке *5* создавалось режение, жидкость поднималась до уровня электрода *8*, о чем свидетельствовало ючение лампочки МН-5. Система соединялась с атмосферой, и жидкость свободно екала из капилляра *6*. В это время тумблер *Т* переводился в положение *АА'* (рис. 2). мере истечения жидкости вначале разрывался контакт между жидкостью и электом *9*, вследствие чего включался счетчик СБ-1М. Затем жидкость проходила элект *10* — счетчик выключался. Показанием счетчика определялось время истечения еделенного объема жидкости. Счетчик СБ-1М считал импульсы переменного тока *пер/сек*) и, таким образом, обеспечивал точность измерения времени 0,02 сек. На овании полученных данных рассчитывалась вязкость по формуле

$$\eta = k\tau d,$$

d — плотность исследуемой жидкости, τ — время истечения, *k* — константа, выленная по жидкости с известной плотностью и вязкостью.

Точность измерений при помощи комбинированного прибора проверялась по дкостям с известной вязкостью. Результаты проверки приведены в табл. 1

Как видно из таблицы, максимальная ошибка определения не превышает 2%.

Плотность определялась следующим образом. Через отросток *15* в системе создавалось разрежение. При этом по трубкам *11* и *14* поднимались соответственно исследуемая и стандартная жидкости. В момент, когда жидкость достигала электрода *12*, замыкалась цепь сигнальной лампы. Оператором производился замер уровня стандартной жидкости по шкале *15*. Предварительно прибор калибровался по жидкостям, плотность которых определялась при 20° С пикнометрически с точностью ±0,005 *г/см*³. Для калибровки использовались водные растворы солей. В табл. 2 представлены данные калибровки.

Таблица 2

Число делений шкалы, *n*	475	332	225	197	151
Плотность, *d*	0,9998	1,2045	1,3576	1,4011	1,4635

По данным калибровки был построен график в координатах *d* — *n*, пользуясь которым, находилась искомая плотность. Точность определений плотности проверялась путем сопоставления данных, полученных на приборе и пикнометром, для одной и той же жидкости.

В табл. 3 приведены результаты проверки.

Из таблицы видно, что ошибка определения не превышала 0,3%.

Определение температуры затвердевания — плавления производилось при помощи записи термограмм на пирометре Курнакова. С этой целью в теплообменную оболочку комбинированного прибора прокачивалась охлаждающая жидкость из криостата. Температура жидкости в криостате понижалась равномерно со скоростью 0,5—1° С/мин. При этом абсолютная (в исследуемой жидкости) и дифференциальная (между исследуемой и эталонной жидкостями) температуры автоматически записывались при помощи пирометра. По окончании опыта термограмма обрабатывалась. Определялись температуры эффектов затвердевания и плавления, соответственно по началу отклонения и максимуму пика на дифференциальной кривой. Температура контролировалась медно-константановой термопарой, прокалиброванной по точкам плавления чистых веществ. Для калибровки использовались: вода — 0° С; анилин — 6,2° С; четыреххлористый углерод — 22,6° С; дихлорэтан — 35,3° С. Ниже приведены данные проверки комбинированного прибора по температурам плавления чистых веществ — пиридина и ртути.

Таблица 3

d, определено пикнометрически	*d*, определено прибором	Погрешность, %
1,2312	1,232	0,1
1,3030	1,307	0,3
1,4732	1,471	0,1

Таблица 4

Вещество	Т. пл., по данным [2]	Т. пл., измеренная прибором, °С	Δt°
Ртуть	—38,87	—38,4	0,47
Пиридин	—42,00	—42,4	0,4

Как видно из приведенных данных, абсолютная ошибка определения не превышает 0,5° С. Для записи термограмм использовался также регистрирующий мост ЭМП-209. Измерение температуры производилось термометрами сопротивления, которые калибровались таким же образом, как и термопара.

Предлагаемый прибор позволяет дистанционно определять в одной и той же пробе исследуемого вещества вязкость, плотность и температуру затвердевания — плавления.

Прибор неоднократно применялся для исследования растворов электролитов и показал хорошую воспроизводимость результатов измерения

Поступила
17. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Бубырева, К. В. Чмутов, Б. И. Маркин. Заводск. лабор., № ..., 365, 1956.
2. Справочник химика, Госхимиздат 1952, т. 4, стр. 175; т. 3, стр. 415.

PPARATUS FOR THE JOINT DETERMINATION OF VISCOSITY, DENSITY AND THE MELTING-SOLIDIFICATION TEMPERATURE

N. S. Bubyreva, B. I. Markin, V. P. Bindas, Yu. A. Silkin, K. V. Chmutov (Moscow)

Summary

glass apparatus is described for measuring the melting-solidification temperature, y and viscosity of electrolyte solutions. The apparatus permits the determination three constants in a single sample of the substance, about 5 *ml* in volume. The mea- ent is made at a distance with the use of an electronic circuit.

he melting-solidifying temperature is determined by recording the heating and g curves. The viscosity is measured by the flow of the liquid in a capillary and the y by rise in a tube.

ests of the apparatus showed it to have a precision of 0.5% for the melting- ication temperature, about 3% for the density, and up to 2% for the viscosity.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТЕОРИИ П. С. ЭРЕНФЕСТА

(ответ И. Базарову)

М. П. Мохнаткин

В теории фазовых переходов второго рода вводятся в рассмотрение такие фазо превращения, которые можно характеризовать непрерывными термодинамически функциями при переходе из одной фазы в другую (гипотеза П. С. Эренфеста)*:

$$\varphi' = \varphi''; \quad s' = s''; \quad v' = v''; \quad u' = u''$$

или

$$\int_0^T \frac{C'_v}{T}\, dT = \int_0^T \frac{C''_v}{T}\, dT,$$

где $C_v = du/dT$ — теплоемкость вещества, T — температура фазового перехода.

В письме [1] отмечалось, что в рамках современной теории теплоемкостей (кл сической и квантовой), рассматривающей теплоемкость как непрерывную функ температуры, условия П. С. Эренфеста для фазовых переходов приводят к существ ным противоречиям: Формулы П. С. Эренфеста для «скачков» теплоемкости при ф вых переходах второго рода отпадают сами собой («скачки» равны нул $C'_v = C''_v$ или $\Delta C_v = 0$.

И. П. Базаров [2] пытается убедить читателей в том, что противоречия в тео П. С. Эренфеста якобы можно устранить при помощи «новой» теории теплоемкост Он пишет: «Основываясь на теории теплоемкостей, приводящей к реально существ щим скачкам теплоемкости при некоторой температуре T, мы из равенства интегра (5) не можем сделать вывода, что $\Delta C_v = 0$, как это делает автор [1]».

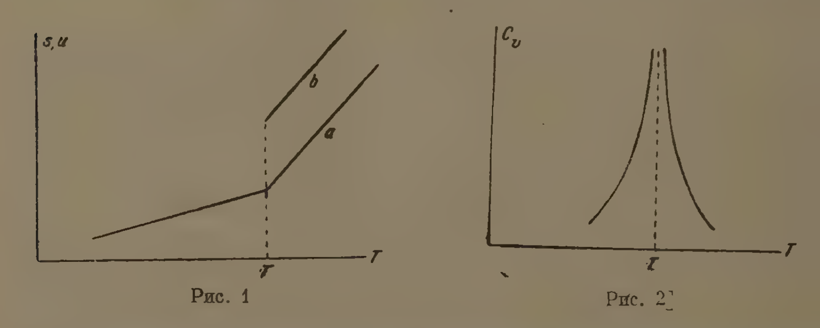


Рис. 1 Рис. 2

По поводу изложенного можно отметить следующее. Из курса математическ анализа [3] известно, что если производная непрерывной функции существует в не тором интервале, то она в этом интервале не может иметь разрывов первого р (скачков): в каждой точке она либо непрерывная, либо имеет разрыв второго ро

Темплоемкость $C_v = \dfrac{du}{dT}$, как производная от непрерывной функции (по Эренфес при температуре T либо непрерывна, либо имеет разрыв второго рода (рис. 1).

Если допустить, что при температуре T фазового перехода производная не су ствует (теплоемкость системы не существует), а имеются только конечные производ

---

* Нумерация формул приводится по статье [1].

а и слева (существуют теплоемкости отдельных фаз), то разность этих производ-
удет не равна нулю: $\Delta C_v \neq 0$ (рис. 2).

тот пример обычно приводится в качестве иллюстрации к теории П. С. Эренфеста
чках теплоемкости при фазовых переходах второго рода.

днако данный пример не может служить доказательством непротиворечивости
и П. С. Эренфеста потому, что этот пример с равным успехом можно использовать
ии фазовых переходов первого рода, когда энтропия и внутренняя энергия систе-
пытывают разрыв непрерывности при температуре T (рис. 2). Если вновь соста-
разность производных, то можно убедиться, что эта разность не зависит от теории
ых переходов (скачки будут одинаковы). Следовательно, метод односторонних
водных не устраняет противоречий в теории П. С. Эренфеста.

о этой причине возражения И. П. Базарова являются необоснованными.

аратовский педагогический
институт

Поступила
2. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

П. Мохнаткин, Журн. физ. химии, 28, 501, 1954.
А. Базаров, Журн. физ. химии, 30, 1177, 1956.
М. Фихтенгольц, Основы математического анализа, т. 1, стр. 182, ГТТИ,
956.

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Н. Н. ЗНАМЕНСКОГО «К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С РЕЗИНОЙ» [1]

Ю. С. Зуев и С. И. Праведникова

Основное положение рассматриваемой статьи сводится к тому, что скорость хи ческой реакции озона с резиной, находящейся под действием постоянной нагру можно определить по скорости ее удлинения в «начальный период реакции, когда димых признаков деструкции на образце еще не появляется» (стр. 1093 [1]), т в пределах деформации резины 1 — 1,5% (стр. 1094 и 1096 [1]). По этому, а также другим положениям Н. Н. Знаменского необходимо сделать следующие замечания

При действии озона на ненапряженную пленку полимера реакция практиче ограничивается поверхностным слоем образца и резко затормаживается из-за диф зионной задержки [2, 3]. При озонировании напряженной резины имеет место чественно новое явление — образование поверхностных трещин, устранение в местах диффузионной задержки и вследствие этого последующее углубление трещ Учитывая современное состояние вопроса [5], в том числе последние эксперимента ные данные [6] о непосредственной связи стойкости к озонному растрескиванию и ханической прочности ряда резин, можно сделать вывод, что существенную р в этом процессе играет механический разрыв резины. Таким образом использова Н. Н. Знаменским метода Тобольского** [7] при исследовании скорости химичес реакции резины с озоном является незаконным, так как взаимодействие резины с ном сопровождается образованием трещин, вызывающих удлинение образца и изм ние в нем напряжения. Растрескивание (в отличие от окисления)— не только хими кий, но и физический процесс разрыва, скорость которого зависит от величины на жения. Следовательно, допущение, что скорость удлинения резины в токе озона порциональна скорости их химического взаимодействия является неверным. Это д щение не подтверждается и фактом торможения процесса ингибиторами, как счи автор, так как механизм действия этих веществ пока не ясен, и их влияние может ществляться также и физическими путями [8 — 11].

Метод, выбранный автором [1], мало пригоден для научного исследования кин ки озонного растрескивания, так как в течение опыта непрерывно изменяется на жение, действующее на образец, деформация и габариты образца, вследствие скорость процесса также непрерывно изменяется. Кинетические характеристики, лучаемые в этом случае, являются условными и представляют собой неизвестные фу ции от указанных факторов.

Неясно откуда автор получил цифры 1—1,5%. Как следует из его эксперимента ных данных (рис.3 статьи [1]), эта область не является границей, при переходе за к рую изменяется характер роста удлинения под действием озона. Сначала отсчета и мерно до 30% удлинения (вплоть до разрыва образца) зависимость ln Δl — τ опи вается одной прямой, т.е. растрескивание образца имеет место с самого начала его уд нения, вопреки утверждению Н. Н. Знаменского. Более того, автор вообще не приво экспериментальных точек, лежащих в интервале 1—1,5% удлинения (рис. 3 ста [1])***.

Автор [1] считает, что скорость химического взаимодействия озона с резиной порциональна величине приложенного напряжения (стр. 1096). Несостоятельно этого положения подробно показана в работе [3]. Оно опровергается также (если тать, как Н. Н. Знаменский, что скорость взаимодействия пропорциональна скоро растрескивания) экспериментальным фактом з а м е д л е н и я роста трещин и р времени до разрыва при у в е л и ч е н и и напряжения выше определенной «кр ческой величины» [6].

---

* Н. Н. Знаменский не видит качественной разницы, а только количествен в действии озона на ненапряженную и напряженную резину (стр. 1092), что неве [2, 4].

** Автор не ссылается в своей работе на статьи Тобольского [7], который по ки тике спада напряжения (при ε = const) и роста деформации (при P = const) опр лял кинетические константы химической реакции окисления, вызывавшей этот проц

*** Это легко показать, зная детали методики, которых автор в статье не при дит. Н. Н. Знаменский использовал для отсчета микрошкалы с ценой деления 0,1 При длине рабочего участка 20 *мм* (200 делений шкалы) удлинение 1—1,5% бу соответствовать 2—3 делениям микрошкалы. На рис. 3[1] только на кривой *2* приве на одна точка, соответствующая трем делениям, на кривых *1*, *3*, *5* наименьшая то равна четырем делениям.

онстанты удлинения вычисляются им на основании точек, лежащих в области 2—30%. ким образом подчеркиваемое автором положение, что кинетические расчеты ограниваются областью 1—1,5% от исходной длины, не соответствует его экспериментальным нным и не имеет под собой никакого физического обоснования.

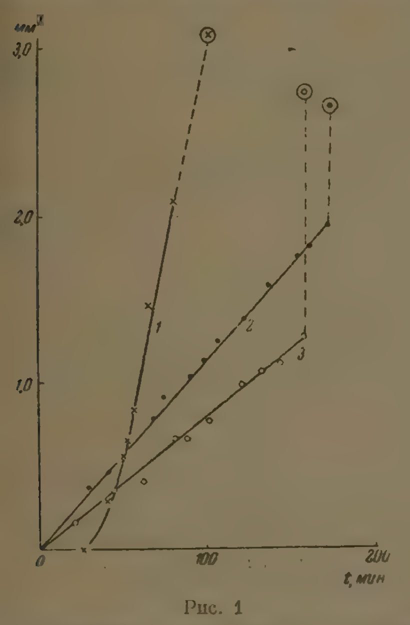


Рис. 1

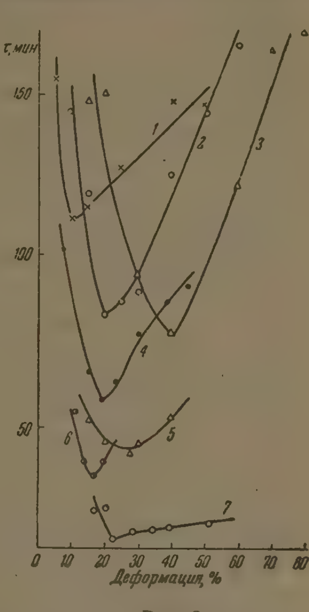


Рис. 2

с. 1. Кинетика роста трещин на вулканизате СКС-30 при разных деформациях: *1* — 10%, *2* — 70%, *3* — 100%; концентрация $O_3 = 0,0015\%$, $\varepsilon = \text{const}$

с. 2. Зависимость времени до разрыва резины от величины деформации ε. Испытае при $\varepsilon = \text{const}$. *1*—полиизопреновый СК (*цис*-форма); *2* — полиизопреновый СК ульсионный); *3* —полиизопреновый СК с 2,5% метакриловой кислоты (*1*, *2* и *3* —] = 0,001%); *4* — СКН-26, $[O_3] = 0,002\%$; *5* —гуттаперча (эластичный вулканизат),]=0,003%; *6* — СКС-30 с 30 в. ч. канальной сажи, $[O_3] = 0,0015\%$; *7* — полифторопрен, $[O_3]$— 0,013%

Подробное исследование при помощи объективного метода [12] кинетики озонного стрескивания различных вулканизатов [6] показало, что при постоянном напряжении деформации кинетические кривые в общем случае еют не два, как у Н. Н. Знаменского, а четыре катвенно различных участка, наличие и относительн продолжительность которых зависят от величины формации образца (рис. 1). Автор, очевидно, этого учитывает, так как для приведенных эксперименльных данных не указано ни значение деформации, значение напряжения.

Автором [1] неверно определена зависимость врении до разрыва τ образца от величины начальной формации ε, как монотонная убывающая.

Нами на большом количестве экспериментального териала показано [6] (рис. 2), что в случае всех иседованных вулканизатов наблюдается так называемая итическая деформация. Она имеет место как при const, так и при постоянной нагрузке. С ростом деомации τ проходит через минимум, а затем через максим [6]. Экспериментальные точки у Н. Н. Знаменскотакже показывают наличие минимума и максимума, это видно из рис. 4 в [1], который мы воспроводим (рис. 3). Автор без всяких оснований сглажит эту зависимость.

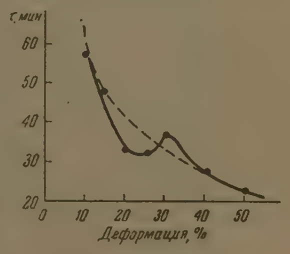


Рис. 3. Зависимость времени до разрыва в атмосфере озона от величины деформации. Сплошная кривая проведена по экспериментальным точкам пунктирная взята из [1]

Автор [1] бездоказательно считает недостаточно убедительными выводы в работе С. Зуева и А. С. Кузьминского [13], пользовавшихся в своих опытах для оценки

озоностойкости резин временем до появления трещин, так как этот критерий субъе тивен. Недостатки этого метода нам известны. Они указаны в нашем критическом обз ре [12], поэтому соответствующие опыты ставились при участии одного наблюдател Основной задачей работы [13] было показать путь построения количественного метод ускоренного старения резин при помощи экстраполяции. Эта задача выполнен Указанный экстраполяционный метод начинает сейчас применяться и для теплово старения [5].

В результате изложенного можно сделать общий вывод о том, что метод, испол зуемый Н. Н. Знаменским, для точного исследования кинетики озонного растрескив ния (в частности, химической стороны процесса) не пригоден, а для массовых испыт ний он сложен и аппаратурно не оформлен.

Для этих целей возможно применение метода, где в процессе испытания остаютс постоянными деформация, среднее значение напряжения и другие факторы [14].

Вывод о монотонном характере зависимости между временем до разрыва и величи ной деформации образца не верен.

Институт резиновой промышленности Москва

Поступила 3. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Знаменский, Журн. физ. химии, 30, 1092, 1956.
2. Ю. С. Зуев, ДАН, 74, 967, 1950.
3. Ю. С. Зуев и А. С. Кузьминский, ДАН, 89, 325, 1953.
4. Ю. С. Зуев, 93, 483, 1953.
5. А. С. Кузьминский, Н.Н. Лежнев и Ю. С. Зуев, Окисление кау чуков и резин, Госхимиздат, 1957.
6. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Тезисы докладов IX конференци по общим вопросам физики и химии высокомолекулярных соединений, Изд-в АН СССР, М., 1956, стр. 167; ДАН, 116, № 3, 1957.
7. A. V. Tobolsky, R. D. Andrews, Rub. Chem. Techn., 18, 731, 1945.
8. Ю. С. Зуев и А. С. Кузьминский, Сборник, Старение и утомление кау чуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, 1955, стр. 157.
9. Ю. С. Зуев и А. З. Борщевская, Методы защиты резин от озонного рас трескивания, Изд-во НИИРП, 1957.
10. D. S. Thompson, B. K. Baker, R. W. Brownlow, Ind. Eng. Chem. 44, 850, 1952.
11. R. F. Shaw, Z. T. Ossefort, W. J. Toyhey, Rub. World, 30, 636, 1954
12. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Сборник Трудов НИИРП, № 3 1956.
13. Ю. С. Зуев и А. С. Кузьминский, Старение каучуков и повышени их стойкости, Госхимиздат, 1952, стр. 38.
14. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Авторское свидетельство № 10140 от 1 февраля 1954 г.

...РМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $BeCl_2$ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ $BeCl_2$—NaCl

Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский

Изучение термодинамических свойств системы $BeCl_2$ — NaCl представляет особый ...рес, поскольку взаимодействие между компонентами этой системы проявляется ...льно отчетливо [1]. Одним из методов изучения растворов солей в расплавленном ...янии является измерение э. д. с. гальванических элементов со смешанными ...тролитами. Этот метод применен и в настоящей работе.

В предыдущей статье [2] одним из авторов совместно с Е. М. Скобцом было определе... напряжение разложения хлористого бериллия в расплавленной системе $BeCl_2$ — ... эвтектического состава. Для полного исключения деполяризационных явлений ...тродные пространства разделялись стеклянной диафрагмой. Коммутаторным мето... а также по *I-V*-кривым было определено напряжение разложения $BeCl_2$ при раз...ых температурах:

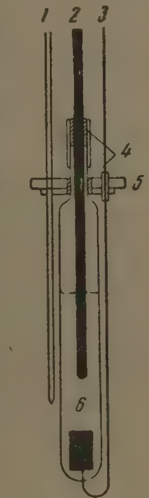
$$E_{500} = 2{,}04 - 0{,}00055\ (t - 500)\ V.$$

...звитие этого исследования в настоящей работе определена зависимость э.д. с. ...ических цепей для $BeCl_2$ от его концентрации в расплавленной системе ...$_2$ — NaCl, что позволило оценить энергию взаимодействия между этими компонен... и рассчитать некоторые термодинамические свойства $BeCl_2$.

Безводный хлористый бериллий и расплавы $BeCl_2$ с NaCl готовились так, как опи... в работе [2]. Ячейка, в которой проводились измерения, представлена на рисунке. ...помещалась в вертикальную трубчатую печь с индикаторной платиновой обмоткой, ...з которую печь соединялась с фототерморегулятором. Благодаря применению ...орегулятора можно было быстро изменять температуру печи, а также поддержи... ее постоянной неограниченно долгое время; колебания температуры при этом не ...ышали ±0,5°. Аноды (диаметром 5 *мм* и длиною 200 *мм*) вытачивались из графито... блока. Электроды предварительно обрабатывались хлором при ... С для удаления примесей.

Опыты проводились в следующем порядке. Смонтированная ...ка помещалась в печь и нагревалась в ней до 400° С. После за...нения электролитом проводился предварительный электролиз в ...ние одного-двух часов при силе тока 0,2 А для осаждения ме...а на платиновом катоде и насыщения графитного электрода ...ом.

Для получения электролита с содержанием $BeCl_2$ меньше 50% ...чейку предварительно загружался NaCl. Э. д. с. изме...ась спустя 5 сек. после выключения тока. Предварительными ...тами установлено, что резкий спад напряжения на ячейке после ...ючения тока происходит в первые одну-две секунды, а затем ...яжение практически не изменяется и соответствует э. д. с. ...тимой химической цепи. Напряжение измерялось лабо...рным потенциометром с зеркальным гальванометром чув...тельностью 10^{-8} А/*мм* в качестве нуль-инструмента. По расче... во время измерения э. д. с. при различных темпера...х состав электролита изменялся незначительно (не более чем на ... мол. %). Последние измерения э. д. с. проводились ... температуре, близкой к 500° С, после чего электролит



...ма электролитической ячейки: *1* — Pt — PtRh — термопара ... графитовый анод; *2* — платиновый катод; *4* — асбестовые уп...отнения; *5* — керамическая крышка; *6*—расплав Be... —NaCl

...вался в пробирку и затем анализировался на содержание NaCl. NaCl опре...лся при помощи цинкуранилацетата [3]. Содержание $BeCl_2$ находилось по раз...и. Значения э. д. с., измеренных при различных температурах наносились на ...ик, и по нему определялись э. д. с. при 500°, которые сведены в табл. 1.

Для нахождения э. д. с. химической цепи для индивидуального $BeCl_2$ (E°)
500° С было подобрано следующее эмпирическое уравнение, соответствующее экспер
ментальным величинам

$$E_{500} = 1,962 + \frac{0,0244}{x_1^2}\ V,$$

где x_1 — мольная доля $BeCl_2$. Отсюда находим: $E^0_{500} = 1,9864$ V. Такой прием нахо
дения E° является вынужденным, так как непосредственно измерить E° весьма труд
В связи с этим величины парциального изобарного потенциала $BeCl_2$, помещенн
в табл. 2, следует рассматривать как ориентировочные.

Таблица

Э. д. с. цепи Be | $BeCl_2 x_1$ + NaCl (1 — x_1) | Cl_2 при 500°С

Мольная доля $BeCl_2 x_1$	0,622	0,562	0,534	0,510	0,505	0,418	0,398	0,399	0,328	0,[illegible]
э. д. с., вольты	2,027	2,033	2,04	2,057	2,066	2,114	2,121	2,125	2,187	2,[illegible]

Таблица [illegible]

Термодинамические свойства $BeCl_2$ в расплавленной системе $BeCl_2$ — NaCl

x_1	1	0,7	0,6	0,5	0,4	0,33	0,3[illegible]
500° E, вольты	1,9864	2,30118	2,0298	2,0596	2,1144	29186	2,23[illegible]
$\Delta Z_1, \frac{кал}{моль}$	—91620	—92790	—93620	—94990	—97520	—100820	—103[illegible]
$\bar{Z}_1 - Z_1^0, \frac{кал}{моль}$	0	—1170	—2000	—3370	—5900	—9200	—113[illegible]
$\bar{Z}^i - Z_1^0, \frac{кал}{моль}$	0	—550	—780	—1060	—1400	—1700	—185[illegible]
$\bar{Z}_1^E, \frac{кал}{моль}$	0	—620	—1220	—2310	—4500	—7500	—953[illegible]

В табл. 2 обозначено через x_1—мольная доля $BeCl_2$. ΔZ_1 — изобарный потенци
образования $BeCl_2$, $\bar{Z}_1 - Z_1^0$ — изменение изобарного потенциала $BeCl_2$ при перехо
одного моля из индивидуального состояния в очень большой объем раствора солей п
той же температуре $\bar{Z}_1^i - Z_1^0 = RT \ln x_1$ — то же в случае идеального раство
$\bar{Z}_1^E = \bar{Z}_1 - \bar{Z}_1^i$ — избыточный парциальный изобарный потенциал.

Для оценки степени взаимодействия $BeCl_2$ с NaCl при образовании растворов сл
жит избыток в изменении изобарного потенциала ($\bar{Z}_1^E$) в отношении к тому изменени
которое происходило бы при образовании идеального раствора. Этот прием харак
ристики растворов применялся в работах В. А. Киреева [4].

По табл. 2 эта величина для раствора состава $BeCl_2 . 2NaCl$, отвечающего хим
ческому соединению на фазовой диаграмме [1], при 500° С равна — 7,5 *ккал*. Э
находится в согласии с тем экспериментальным фактом, что уже при 400° С лег
образуется расплав этих солей. Следовательно, при образовании раствора выделяет
достаточно энергии, чтобы компенсировать скрытую теплоту плавления Na
(7,22 *ккал/моль*).

1. Измерены э. д. с. химических цепей Be | $BeCl_2 x_1$ + NaCl (1 — x_1) | Cl_2 в з
висимости от мольной доли $BeCl_2$. Э. д. с. химической цепи с индивидуальным Be
найдена экстраполяцией экспериментальных величин и оказалось равной при 50
1,986 V.

2. Рассчитаны парциальные термодинамические свойства $BeCl_2$. Энергия обра
вания $BeCl_2$, 2NaCl в расплаве при 500° С определена равной 7,5 *ккал*.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии

Поступила
10. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Schmidt, Ann. chim., 10, 351, 1929.
2. Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. химия, 20, 100
1946.
3. Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимизда
1949.
4. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 14, 1456, 1940.

СИСТЕМА ЕСТЕСТВЕННЫХ ИЗОТОПОВ

В. В. Пономарев

Систематизация естественных (природных) изотопов, имеющая в своей основе за-
ны периодичности свойств атомных ядер, представляет собой пока еще нерешенную
дачу. Успешное разрешение ее будет иметь существенное значение.

Делались многочисленные попытки составления рациональной таблицы атомных
дер, но до сего времени эти попытки не привели к желаемым результатам, а таблица
настоящего времени является еще в значительной мере приближенной [1, 2]. Мож-
указать на некоторые работы, касающиеся рассматриваемого вопроса. Например,
ссел [3] предложил таблицу, в которой все известные изотопы распределены по их
спространенности и местонахождению в природе. Юри [4] была предложена схема
спределения изотопов. По группам изотопы были распределены Джонсоном [5].
А. Левитской [6] составлена таблица «наибольшего содержания изотопов». Имеет
сто описанная в литературе [7] попытка установления связи между массовым числом
отопа и величиной заряда его ядра. Установлена закономерность распределения
клонов в атоме изотопов, которая принята за основу систематизации последних [8].
П. Знойко [9] предложена таблица систематизации изотопов. Предложена таблица
стематизации изотопов на основе периодического закона химических элементов [10].
А. Новосельской [11] опубликована естественная система атомных ядер. В. И. Спи-

Таблица 1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
1							H 2	He 1	Li 2	Be 1	B 2	C 2	N 2			
2			O 3	F 1	Ne 3	Na 1	Mg 3	Al 1	Si 3	P 1	S 4	Cl 2	Ar 3	K 2		
3			Ca 6	Sc 1	Ti 5	V 1	Cr 4	Mn 1	Fe 4	Co 1						
4											Ni 5	Cu 2	Zn 5	Ga 2		
5									Ge 5	As 1	Se 6	Br 2	Kr 6	Rb 2		
6			Sr 4	Y 1	Zr 5	Nb 1	Mo 7	Tc 1	Ru 7	Rh 1	Pd 6	Ag 2	Cd 8	In 2	Sn 9	Sb 2
7			Te 8	J 1	Xe 9	Cs 1	Ba 7	La 1	Ce 4	Pr 1	Nd 7	Pm	Sm 7	Eu 2		
8	Gd 7	Tb 1	Dy 7	Ho 1	Er 6	Tu 1	Yb 7	Lu 1	Hf 6	Ta 1	W 5	Re 2	Os 7	Ir 2		
9									Pt 5	Au 1	Hg 7	Tl 2				
10					Pb 5	Bi 1	Po 7	At	Rn	Fr 1	Ra 4	Ac	Th 5	Pa 2		
11							U 4	Np 6	Pu 3	Am 1	Cm 3	Bk 2	Cf	En	Fm	Md

ным [12] показана периодичность преобладающих изотопов химических элемен-
в. Д. Иваненко и А. Соколовым [13] найдены некоторые закономерности в распреде-
нии нуклонов в ядрах атомов. Можно указать на близкие к рассматриваемому во-
осу работы С. Саркисова [14] и Е. П. Ожигова [15].

В данной работе предложена таблица систематизации естественных изотопов.
касаясь периодичности в свойствах изотопов в связи с предлагаемой таблицей,
данном случае мы ограничиваемся определенным расположением элементов по их

Таблица 2

Отклонения в табл. 1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
1																
2											S -1					
3			Ca -2		Ti -1											
4																
5									Ge +							
6			Sr $+3$		Zr $+2$						Pd $+1$		Cd -1		Sn -2	
7			Te -1		Xe -2				Ce $+3$							
8					Er $+1$				Hf $+1$		W $+2$					
9									Pt $+2$							
10																
11																

изотопному составу, руководствуясь тем известным фактом, что элементы с нечетным атомным номером имеют один или два изотопа, и что число стабильных изотопов с чет ным z возрастает.

Если расположить все известные химические элементы по мере увеличения их порядкового номера, то при этом можно обнаружить определенную периодичност в чередовании элементов с тем или иным количеством естественных изотопов (табл. 1) (Количество естественных изотопов химических элементов и их массовые числа взяты по данным 1950 г. [16].)

В предлагаемой таблице элементы, расположенные в вертикальных столбцах II IV, VI, VIII и X, имеют по одному изотопу, а расположенные в XII, XIV и XVI столб цах по два изотопа. Элементы, расположенные в других столбцах, имеют возрастающе по вертикали количество изотопов, а именно: элементы, находящиеся в первом гори зонтальном ряду, имеют по два изотопа, находящиеся во втором — по три изотопа в третьем — в среднем по четыре, в четвертом — в среднем по пяти, в пятом — в сред нем по шести и в шестом, седьмом, восьмом и девятом — в среднем по семи изотопов Таким образом число изотопов у элементов, расположенных в I, III, V, VII, IX, XI, XII и XV столбцах, растет от одного горизонтального ряда к другому вплоть до шестог ряда, после чего увеличение числа изотопов в основном прекращается. В десятом ряд располагаются элементы, изотопы которых радиоактивны, а в одиннадцатом ряду — трансурановые элементы с их изотопами. В табл. 1 имеют место отклонения от указан ного порядка в числе изотопов, которые помещены в табл. 2. В последней число с знаком плюс показывает число «недостающих» изотопов у данного элемента в соответ ствии с его местом в табл. 1, а со знаком минус соответственно,— число «лишних» изо топов. (Радиоактивные изотопы в таблицу не входят.) На основании табл. 2 можно обна ружить еще и следующую закономерность, заключающуюся в том, что элементы с из бытком изотопов располагаются в начале таблицы, в середине таблицы отклонения от сутствуют, а элементы с недостатком изотопов поместились, главным образом, в конц

лицы. Очевидно, что это не может носить случайного характера и должно иметь объяснение.

Из табл. 2 видно, что у семи элементов можно обнаружить избыток изотопов, а у пяти — недостаток. Избыток изотопов можно констатировать у S, Ti, Cd, Te (имеют одному лишнему изотопу); Ca, Sn, Xe (имеют по два лишних изотопа). Недостаток изотопов обнаруживается у Ge, Pd, Er, Hf (не хватает по одному изотопу); Zr, W, Pt (не хватает по два изотопа) и Sr, Ce (не хватает по три изотопа). Последние два ряда таблицы, естественно, не рассматриваются в силу радиоактивности расположенных в них элементов.

Следовательно, в предлагаемой таблице «Систематика естественных изотопов» раз иллюстрирован основной закон периодичности, связанный с скачкообразным изменением качественных характеристик по мере изменения количественных показателей.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 28. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, ИИЛ, М., 1948, стр. 215.
Е. Рабинович, Э. Тило, Периодическая система элементов; ГТИ, 1933, стр. 120.
M. Russel, Phil. Mag., 47, 1121, 1924; 48, 365, 1924.
L. Urey, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 2872, 1931.
J. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 2866, 1931; 54, 824, 1932.
М. А. Левитская, ДАН, 5, 399, 1947; 1, 37, 1950.
Л. А. Миндалев, ДАН, 1, 32, 1948.
Д. И. Иваненко, Е. Н. Гапон, Phys. Zs. d. Sowietun., 1, 99, 1932.
В. П. Знойко ДАН, 5, 837; 2, 169; 6, 1021, 1949.
И. А. Вайсман, ДАН, 5, 211, 1948.
И. А. Новосельская, ДАН, 55, 921, 1050.
В. И. Спицын, ДАН, 6, 1053, 1950.
Д. Иваненко, А. Соколов, ДАН, 1, 33, 1950.
Э. С. Саркисов, Журн. физ. химии, 26, 1, 10, 1952.
Е. П. Ожигов, Журн. общ. химии, 23, 1, 3, 1953.
Б. Джелепов, С. Петрович, Усп. физ. наук, 4, 497, 1950.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Communications to the Editor

Т-10569 Подписано к печати 6/XII 1957 г. Печ. л. 18,50 + 2 вкл. Уч.-изд. л. 20,8
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $6^3/_4$ Зак. 2083 Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.